

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS
MATERIAIS

CAROLINE INES LISEVSKI

ESTUDO DO EFEITO DO OZÔNIO GERADO EM ENSAIOS ELÉTRICOS EM
EQUIPAMENTOS DE MANUTENÇÃO DE LINHA VIVA

CURITIBA

2011

CAROLINE INES LISEVSKI

**ESTUDO DO EFEITO DO OZÔNIO GERADO EM ENSAIOS ELÉTRICOS EM
EQUIPAMENTOS DE MANUTENÇÃO DE LINHA VIVA**

Dissertação apresentada como requisito parcial à obtenção do grau de Mestre.
Área de concentração: Engenharia e Ciência dos Materiais, Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais - PIPE. Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Marilda Munaro.

Co-orientador: Prof. Dr. Edemir Luiz Kowalski.

CURITIBA

2011

DEDICATÓRIA

Aos meus pais, que sempre me
ensinaram a sonhar e a transformar meus
sonhos em realidade.

AGRADECIMENTOS

Ao Deus todo-poderoso.

Aos meus pais, pois sem eles certamente minha caminhada não teria início. Obrigada por entender minhas escolhas, mesmo sem acreditar muito que no final elas dariam certo. Apreendi com vocês a caminhar pelas minhas próprias pernas, superando os obstáculos para no final ser recompensada.

À minha irmã Liziane por todos os momentos e por todo apoio.

À minha família, por entenderem e apoiarem minhas decisões, mesmo que elas resultassem em minha ausência.

Ao meu namorado Guilherme Sombrio pelo seu amor, compreensão, pelas palavras de conforto e por nunca me deixar desanimar quando os obstáculos da vida pareciam intransponíveis.

A todos os meus amigos pelo carinho, apoio, em especial: Artur, Carol Azevedo, Celi, Elis, Manu, Natasha, Rachel e Rose. Sou muito grata por todo incentivo, demonstrações de carinho e paciência para comigo.

Ao amigo Rafael Pires pelas conversas de muitas manhãs e pela ajuda nas correções da dissertação.

Aos colegas de sala pelos dias agradáveis e os de laboratório que muito me ajudaram na execução de ensaios: Artur, Camila, Emilio, Guilherme, Juliana, Karime, Luís, Mariana, Rafael Geha Sertá, Samila e Wyrllen.

Aos meus orientadores, Dra. Marilda Munaro e Dr. Edemir Luiz Kowalski pela oportunidade, pelos ensinamentos, pela paciência e pela ajuda no desenvolvimento desse trabalho.

À banca de qualificação, Prof. Dr. Cyro Ketzer Saul e Prof. Dr. Vitoldo Swinka Filho pelas contribuições nesse trabalho.

À UFPR, LACTEC, ANEEL e COPEL pela oportunidade e apoio financeiro para o desenvolvimento desse trabalho.

“A mente que se abre a uma nova idéia jamais voltará ao seu tamanho original” (Albert Einstein).

SUMÁRIO

LISTA DE ILUSTRAÇÕES	VI
LISTA DE TABELAS	X
LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS	XI
RESUMO	XIV
ABSTRACT	XV
1 INTRODUÇÃO	1
2 OBJETIVOS	4
2.1 OBJETIVO GERAL	4
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	4
3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	5
3.1 BORRACHA NATURAL	5
3.2 POLIETILENO	9
3.3 OZÔNIO	10
3.4 AÇÃO DO OZÔNIO SOBRE A BORRACHA NATURAL	11
3.4.1 Borracha natural exposta ao ozônio com proteção superficial	13
3.5 PROPRIEDADES ELÉTRICAS DOS DIELÉTRICOS	14
3.5.1 Polarização de Dielétricos	14
3.5.2 Resistência elétrica	17
4 MATERIAIS E MÉTODOS	20
4.1 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS	21
4.2 GERAÇÃO DE OZÔNIO	21
4.3 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA)	22
4.4 CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA (DSC)	22
4.5 ENSAIO DE INCHAMENTO	23
4.6 ENSAIO DE TRAÇÃO À RUPTURA	24
4.7 MICROSCOPIA ÓPTICA (MO)	24
4.8 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)	25
4.9 RESISTÊNCIA ELÉTRICA SUPERFICIAL E VOLUMÉTRICA	25

5	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	28
5.1	PARÂMETROS DE CONDICIONAMENTO.....	28
5.2	ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA).....	33
5.3	CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA (DSC).....	37
5.4	ENSAIO DE INCHAMENTO.....	38
5.5	MICROSCOPIA ÓPTICA (MO).....	39
5.6	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)	44
5.7	ENSAIO DE TRAÇÃO À RUPTURA.....	56
5.8	RESISTÊNCIA ELÉTRICA SUPERFICIAL E VOLUMÉTRICA	60
6	CONCLUSÃO.....	65
7	TRABALHOS FUTUROS.....	67
8	REFERÊNCIAS.....	69

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Manutenção em rede energizada: a) utilização da manta e eletricista utilizando luva isolante e b) coberturas de cabo condutor.....	1
Figura 2 - Equipamentos empregados na manutenção de linha viva: a) luva isolante, b) manga isolante, c) lençol isolante, d) cobertura circular e e) cobertura de cabo condutor.	2
Figura 3 - Extração do látex da <i>Hevea brasiliensis</i> [12].	5
Figura 4 - Unidade do 1,4-cis isopreno [15].	6
Figura 5 - Representação das ligações cruzadas em um elastômero [23].	7
Figura 6 - Pontes de dissulfeto ligando as cadeias poliméricas da borracha natural [14].	8
Figura 7 - Unidade estrutural do polietileno [31].	9
Figura 8 - Esquema de ozonólise para as ligações insaturadas [46].	12
Figura 9 - Dipolo elétrico.	14
Figura 10 - Ilustração de um material dielétrico polarizado sob ação de um campo externo. A polarização \vec{P} possui o mesmo sentido do campo elétrico aplicado [53].	15
Figura 11 – Ilustração dos mecanismos de polarização [15].	17
Figura 12 - Medida de Resistividade Superficial: a em 1 , b fechada e c aberta. Medida de Resistividade Volumétrica: a em 2 , b aberta e c fechada [60].	19
Figura 13 - Arranjo experimental para medidas de resistividade pelo método de duas pontas [60].	19
Figura 14 – Imagens dos equipamentos de manutenção de linhas vivas: a) lençol isolante, b) luva isolante, c) manga isolante, d) cobertura circular e e) cobertura de condutor.	20
Figura 15 - Arranjo do condicionamento das amostras ao ozônio.	21
Figura 16 - Resistência Elétrica em função do tempo: a) ajuste ao modelo exponencial e b) ajuste ao modelo logístico.	27
Figura 17 - Ensaio elétrico da luva isolante.	29

Figura 18 - a) Dispositivo utilizado para deformação das amostras de borracha natural. b) Detalhe do dispositivo.....	30
Figura 19 - Alongamento Máximo em função da deformação aplicada para as amostras LI e LU.....	30
Figura 20 - Tensão Máxima em função da deformação para as amostras LI e LU. ...	31
Figura 21 - Amostra de polietileno para exposição ao ozônio.	33
Figura 22 – Curva termogravimétrica da amostra LI representada na linha contínua e a derivada da curva na linha tracejada.	34
Figura 23 – Curva termogravimétrica da amostra LU representada na linha contínua e a derivada da curva na linha tracejada.....	35
Figura 24 – Curva termogravimétrica da amostra MG representada na linha contínua e a derivada da curva na linha tracejada.	35
Figura 25 – Curva termogravimétrica da amostra CI representada na linha contínua e a derivada da curva na linha tracejada.	36
Figura 26 – Curva termogravimétrica da amostra CO representada na linha contínua e a derivada da curva na linha tracejada.....	37
Figura 27 – Microscopia óptica das amostras: a) LIN, b) LIT15, c) LIT30 e d) LIT45.	40
Figura 28 – Microscopia óptica das amostras: a) LIN, b) LIPT15, c) LIPT30 e d) LIPT45	41
Figura 29 – Microscopia óptica das amostras: a) LUN, b) LUT15, c) LUT30, d) LUT45 e e) LUT90.....	42
Figura 30 – Microscopia óptica das amostras: a) MGN, b) MGT15, c) MGT30, d) MGT45 e e) MGT90.	43
Figura 31 - Profundidade das fissuras em função do tempo de exposição ao ozônio.	44
Figura 32 - MEV das amostras a) LIN, b) LI30, c) LI90, d) LI120 e e) LI240.....	45
Figura 33 - Espectro de EDS da amostra LI.	46
Figura 34 - MEV da amostra LIT45 sobre uma fissura macroscópica.....	46
Figura 35 - MEV das amostras a) LIN, b) LIT15, c) LIT30 e d) LIT45.	47
Figura 36 - MEV das amostras a) LIN, b) LIP30, c) LIP90, d) LIP120 e e) LIP240....	48
Figura 37 - MEV das amostras a) LIN, b) LITP15, c) LITP30 e d) LITP45.	49
Figura 38 - MEV das amostras a) LUN, b) LU30, c) LU90, d) LU120 e e) LU240.....	50

Figura 39 – Espectro de EDS do material a) LUN e b) LU240.	51
Figura 40 - MEV das amostras a) LUN, b) LUT15, c) LUT30, d) LUT45 e d) LUT90.	52
Figura 41 - MEV das amostras a) MGN, b) MG30, c) MG90, d) MG120 e e) MG240.	53
Figura 42 - Espectro de EDS do material MG.	54
Figura 43 - MEV das amostras a) MGN, b) MGT15, c) MGT30, d) MGT45 e e) MGT90.....	55
Figura 44 – Variação das propriedades mecânicas em função do tempo de exposição ao ozônio para a amostra LI: a) Alongamento Máximo; b) tensão máxima.	56
Figura 45 – Variação das propriedades mecânicas em função do tempo de exposição ao ozônio para a amostra LIP: a) Alongamento Máximo; b) tensão máxima.	57
Figura 46 – Variação das propriedades mecânicas em função tempo de exposição ao ozônio para a amostra LU: a) Alongamento Máximo; b) tensão máxima.	57
Figura 47 – Variação das propriedades mecânicas em função do tempo de exposição ao ozônio para a amostra MG: a) Alongamento Máximo; b) tensão máxima.	58
Figura 48 – Variação das propriedades mecânicas em função do tempo de exposição ao ozônio para as amostras LI, LU e MG: a) Alongamento Máximo; b) tensão máxima.	59
Figura 49 – Variação das propriedades mecânicas em função do tempo de exposição ao ozônio para as amostras CI e CO: a) Alongamento Máximo; b) tensão máxima.	60
Figura 50 - Resistência Superficial em função do tempo de exposição ao ozônio para as amostras LI.....	61
Figura 51 - Resistência Volumétrica em função do tempo de exposição ao ozônio para as amostras LI.....	62
Figura 52 - Resistência Superficial em função do tempo de exposição ao ozônio para as amostras CI.	63

Figura 53 - Resistência Volumétrica em função do tempo de exposição ao ozônio para as amostras CI.	64
---	----

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Valores de máxima concentração de ozônio medida nos ensaios elétricos periódicos por equipamento.....	28
Tabela 2 - Descrição do condicionamento das amostras	32
Tabela 3 – Teores de perda de massa obtidos por TGA as amostras LI, LU e MG. .	33
Tabela 4 – Teores de perda de massa obtidos por TGA das formulações CI e CO..	36
Tabela 5 - Temperaturas de transição vítrea para as amostras LI, LU e MG.	37
Tabela 6 - Temperatura de Fusão das amostras CI e CO obtidas por DSC.....	38
Tabela 7 - Valores de inchamento para as amostras LI, LU e MG.	38

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

A	Unidade de corrente, ampère.
ASTM	American Society for Testing and Materials
°C	Unidade de temperatura, grau Celsius
CI	Sigla utilizada para as amostras de polietileno obtidas da cobertura circular
cm	Centímetro
CO	Sigla utilizada para as amostras de polietileno obtidas da cobertura de cabo condutor
\vec{d}	Separação entre as cargas de um dipolo elétrico
DSC	Calorimetria Diferencial de Varredura
\vec{E}	Campo elétrico
e	Carga elétrica
EPC	Equipamento de Proteção Coletiva
EPI	Equipamento de Proteção Individual
eV	Elétron-volt
Hz	Unidade de frequência, hertz
i	Corrente elétrica
k	Quilo
km	Quilômetro
l	Comprimento da amostra
LI	Sigla utilizada para a amostra de borracha natural obtida do lençol isolante
LU	Sigla utilizada para a amostra de borracha natural obtida da luva isolante
m	Expoente que pode estar relacionado com a degradação do material

MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
M_i	Massa do elastômero após o inchamento
M_p	Massa do elastômero antes do inchamento
M_s	Massa do elastômero após o tempo de estufa
mg	Miligrama
MG	Sigla utilizada para a amostra de borracha natural obtida da manga isolante
min	Minuto
ml	Mililitro
mm	Milímetro
MO	Microscopia Óptica
MPa	Unidade de tensão mecânica, mega pascal
N	Unidade de força, newton
NBR	Denominação de norma da Associação Brasileira de Normas Técnicas
nm	Nanômetro ($10^{-9} m$)
P	Perda de massa
\vec{P}	Vetor Polarização
\vec{p}	Momento de dipolo elétrico
ppm	Partes por milhão
q	Carga elétrica
R	Resistência elétrica
R_0	Resistência inicial
R_∞	Resistência no tempo tendendo ao infinito
s	Unidade de tempo, segundos
S	Grau de inchamento
Tg	Transição Vítre
TGA	Análise Termogravimétrica
Tm	Temperatura de Fusão

u_a	Unidade atômica
V	Tensão aplicada e unidade de tensão, Volts
t	Espessura da amostra
t_0	Tempo relacionado com a mudança de inclinação da curva de polarização
w	Largura da amostra
ϵ_0	Permissividade elétrica do vácuo
ϵ_r	Constante dielétrica
λ	Comprimento de onda da luz
ρ	Resistividade elétrica
μm	Micrometro ($10^{-6} m$)
Ω	Unidade de resistência, ohm
$\Omega \cdot m$	Unidade de resistividade elétrica, ohm metro

RESUMO

A borracha natural e o polietileno são materiais muito empregados na confecção de ferramentas de segurança para manutenção de linha viva. Para assegurar que esses equipamentos estão em condições de uso, são realizadas inspeções visuais e ensaios elétricos periódicos. Durante os ensaios elétricos, devido à descarga parcial do tipo corona, é gerado gás ozônio em altas concentrações. O ozônio é um agente altamente oxidante e reage com as duplas ligações entre os carbonos da cadeia polimérica, promovendo a degradação do material. Neste trabalho foram estudadas as propriedades mecânicas e elétricas de equipamentos de segurança, confeccionadas em borracha natural e em polietileno, expostas a concentrações de ozônio verificadas durante os ensaios elétricos. Os resultados mostraram que, para os materiais confeccionados em borracha natural, o aparecimento de fissuras ocorre rapidamente quando expostos ao ozônio sob deformação mecânica; sem deformação mecânica as alterações foram superficiais e não alteram as propriedades significativamente. Os materiais confeccionados em polietileno não apresentaram alterações significativas nos tempos de exposição estudados.

Palavras-chave: Borracha Natural, Ozônio, Polietileno, Propriedades Mecânicas, Resistência Elétrica.

ABSTRACT

Natural rubber and polyethylene are materials widely employed in the manufacture of equipments used in live line maintenance. In order to provide safety to lineman, these equipments are periodically submitted to electrical tests. During these tests, due to partial corona discharge, high concentrations of ozone gas are produced. Ozone is highly oxidant and reacts with the double bonds of the polymer chain, causing material degradation. In this study mechanical and electrical properties of line-life equipments were evaluated, three made of natural rubber and two made of polyethylene, all exposed to the concentration of ozone observed during the electrical test. The results showed that the equipment made of natural rubber present quick development of cracks when exposed to ozone under mechanical deformation; without mechanical deformation the modifications were superficial and the material properties were unaltered. The equipment made of polyethylene did not present significant modification at the time exposure studied.

Keywords: Natural Rubber, Ozone, Mechanical Properties, Polyethylene, Electrical Resistance.

1 INTRODUÇÃO

Para diminuir a frequência com que ocorrem as interrupções no fornecimento de energia elétrica para manutenção das redes de distribuição, as concessionárias realizam manutenção em redes energizadas, chamadas linha viva. Equipamentos de proteção individual (EPI) e coletiva (EPC) são utilizados para a realização dessa manutenção [1]. Na Figura 1 podem-se observar eletricitistas realizando manutenção na rede elétrica energizada.



Figura 1 - Manutenção em rede energizada: a) utilização da manta e eletricitista utilizando luva isolante e b) coberturas de cabo condutor.

Esses equipamentos de proteção são confeccionados em materiais poliméricos, como polietileno e borracha natural, por apresentarem alta resistência mecânica e elétrica, características desejadas para garantir a segurança do eletricitista. São exemplos de equipamentos confeccionados em borracha natural as luvas, mangas e lençóis isolantes (Figura 2 a), b) e c)) e de polietileno as coberturas circulares e de cabo condutor (Figura 2 d) e e)).



Figura 2 - Equipamentos empregados na manutenção de linha viva: a) luva isolante, b) manga isolante, c) lençol isolante, d) cobertura circular e e) cobertura de cabo condutor.

Para garantir que esses materiais se encontram em condições de uso, de forma a não oferecer riscos ao eletricitista, esses equipamentos são testados com periodicidade de seis meses a um ano, seguindo normas nacionais, internacionais ou orientações das concessionárias [1,2].

Nesses ensaios são realizadas inspeções visuais e testes elétricos. As inspeções visuais têm o objetivo de identificar fissuras, cortes e mudança de coloração ou qualquer outra alteração que indique degradação do material. Os ensaios elétricos têm como objetivo avaliar se o equipamento apresenta o

isolamento elétrico necessário para que o eletricitista execute seu trabalho sem riscos à sua vida [1].

Durante os ensaios elétricos, devido às altas tensões aplicadas no material, que atingem até 40.000 V em equipamentos de classe IV confeccionados em borracha natural, há a ocorrência de descarga parcial do tipo corona, a qual ioniza o oxigênio do ar gerando gás ozônio [3]. O ozônio é uma substância altamente oxidante e pode reagir com os materiais poliméricos alterando as características originais afetando as propriedades mecânicas e elétricas.

Atualmente há vários estudos sobre o efeito do ozônio em materiais poliméricos onde as concentrações são na ordem de 0,5 a 2 ppm por períodos de 2 horas a 3 dias [4-9]. No entanto, durante o ensaio dos equipamentos da linha viva são observados teores na ordem de 8 a 50 ppm e o tempo de exposição variando de 1 a 3 minutos [10]. Nessas concentrações, pouca informação é encontrada na literatura sobre os efeitos do ozônio nas propriedades dos polímeros.

Neste trabalho foi realizado o estudo do comportamento de materiais poliméricos, de equipamentos de segurança utilizados na manutenção de redes energizadas, submetidos a concentrações de ozônio verificadas durante os ensaios elétricos periódicos.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Estudar os efeitos da ação do ozônio gerado em ensaios elétricos de equipamentos de manutenção em linha viva fabricados com borracha natural e polietileno.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

1. Caracterização das formulações utilizadas na confecção dos equipamentos de segurança;
2. Avaliar as alterações das propriedades mecânicas e de resistência elétrica dos equipamentos utilizados na manutenção de linha viva sob altas concentrações de ozônio, expostas sem deformação mecânica e sob deformação mecânica.

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 BORRACHA NATURAL

De uma grande variedade de plantas e árvores das regiões tropicais se extrai a borracha natural em sua forma bruta, mas as pertencentes à família *Hevea* produzem maior quantidade de matéria-prima, cerca de 50g a 100g por dia. Sua extração é feita por meio de “sangria”, que consiste em pequenos cortes no caule da árvore de onde a seiva, conhecida como látex, é coletada em pequenas taças de alumínio [11], como pode ser observado na Figura 3.



Figura 3 - Extração do látex da *Hevea brasiliensis* [12].

O látex é composto por aproximadamente 35% de hidrocarbonetos, destacando-se o 2-metil-butadieno (C_5H_8), conhecido comercialmente como

isopreno, que é o monômero da borracha natural. O látex possui pH entre 7,0 e 7,2, mas seu pH cai para 5,0 após 12h de exposição ao ar, formando um coágulo com aproximadamente 60% de borracha seca composta de 1,4*cis*-isopreno, representado na Figura 4 [13-14].

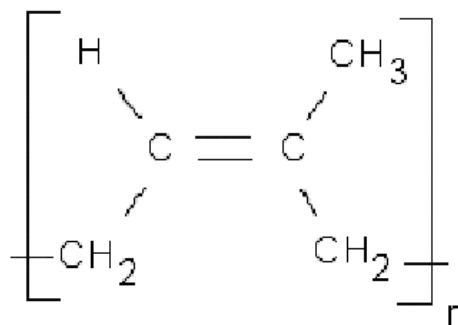


Figura 4 - Unidade do 1,4-*cis* isopreno [15].

Na natureza existe a borracha com o isômero 1,4-*trans*-isopreno, conhecido como gutapercha e balata. Esses são materiais termoplásticos que, à temperatura ambiente, possuem maior rigidez e dureza que a borracha natural [16].

A borracha natural, depois de coagulada, apresenta a seguinte composição: de 89,3% a 92,35% de hidrocarbonetos (monômeros da borracha natural), 2,5% a 3,2% de extraíveis de acetona, 2,5% a 3,5% de proteínas, 2,5% a 3,5% de água e 0,15% a 0,5% de cinzas. Da porcentagem de hidrocarbonetos, 99,99% são do poli 1,4-*cis*-isopreno e 0,01% de poli 1,4-*trans*-isopreno. Possui peso molecular que varia de 50.000 g/mol a 3.000.000 g/mol [14,17-18].

A elevada elasticidade e flexibilidade da borracha natural são devidas ao arranjo *cis* das cadeias poliméricas. Esse material também possui boas propriedades de resistência a tração, resiliência e de isolamento elétrico. No entanto, é bastante suscetível à degradação por calor e oxidação [14,16,19-20].

Para melhorar suas propriedades mecânicas, de resistência ao calor e à oxidação, é feita a vulcanização do material por peróxidos ou enxofre, adicionando cargas, antiozonantes e antioxidantes [20-21].

Devido às suas características, possui grande empregabilidade na confecção de pneus, cabos para transmissão de energia elétrica, confecção de

equipamentos para linha viva, materiais adesivos dentre outras aplicações [14,16,19-20].

Alguns equipamentos confeccionados em borracha natural e empregados na manutenção de linha viva possuem sua superfície halogenada, ou seja, um átomo de hidrogênio da cadeia polimérica é substituído por um átomo da família VII A (flúor, cloro, bromo ou iodo). Essa reação permite que a superfície do material fique mais agradável ao toque [1,22].

A vulcanização é a reação química que forma ligações cruzadas entre as cadeias poliméricas, formando uma rede tridimensional, como representada na Figura 5. Polímeros que contém ligações cruzadas são chamados termorrígidos ou termofixos [20,23].

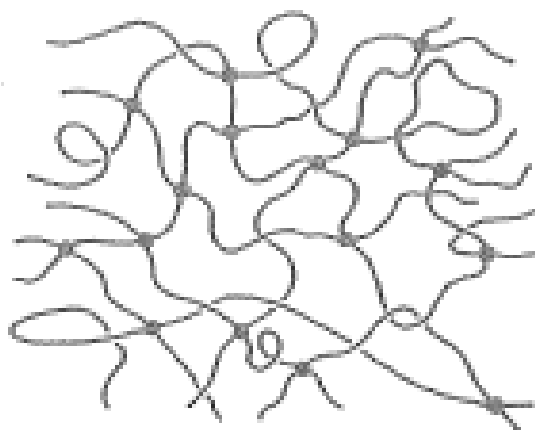


Figura 5 - Representação das ligações cruzadas em um elastômero [23].

A separação das ligações cruzadas do polímero por calor ou qualquer outro meio, implicam na degradação do material polimérico. Dessa forma, ao entrar em contato com o solvente, as cadeias poliméricas absorvem as moléculas do solvente, o que causa o inchamento do material. Quanto maior a densidade de ligações cruzadas, menor será o espaço disponível para a penetração das moléculas do solvente e menor será o grau de inchamento [24].

Na vulcanização por enxofre, realizada em elastômeros saturados como a borracha natural, são formadas pontes de sulfeto que ligam uma molécula à outra,

como mostrado na Figura 6. Essas ligações cruzadas diminuem a mobilidade das cadeias do polímero, aumentando sua resistência à tração e sua elasticidade, preservando sua extensibilidade [14,20,25].

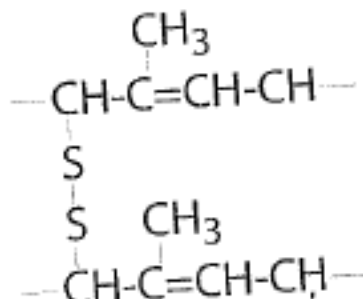


Figura 6 - Pontes de dissulfeto ligando as cadeias poliméricas da borracha natural [14].

A vulcanização por peróxido é realizada através da quebra da dupla ligação da cadeia polimérica e a rede tridimensional é feita através de ligações entre carbonos. Os peróxidos mais utilizados para a vulcanização da borracha são o dicitlopentadieno (DCP), trans-1,4 hexadieno (HX) e o etilideno norborneno (ENB) [18].

A incorporação de cargas à borracha natural lhe confere um aumento de dureza, resistência à abrasão e pigmentação. Diferentes tipos de cargas são utilizados, mas a mais conhecida é o negro de carbono [20,23].

Outros aditivos muito utilizados em borracha natural são os antioxidantes. Esses aditivos dão ao elastômero uma proteção química contra a degradação por oxigênio, ozônio, radiação etc [20,23-24,26].

Como todo polímero termofixo, a borracha natural apresenta temperatura de transição vítrea (T_g), entre -72°C e -62°C [14,18,27-29]. Transição vítrea está relacionada com a fase amorfa e é a temperatura na qual o polímero passa do estado vítreo para o estado borrachoso. Abaixo da transição vítrea, o comportamento do polímero é semelhante ao vidro; acima da transição vítrea o comportamento do polímero é semelhante ao da borracha [24,26].

Alguns fatores afetam a transição vítrea de um polímero. A adição de plastificantes e cargas é um fator, pois essas pequenas moléculas penetram na estrutura, fazendo decrescer a interação entre as cadeias poliméricas. O peso

molecular, densidade de ligações cruzadas, e forças de interação moleculares também afetam a temperatura de transição vítrea [14,24].

Como qualquer composto orgânico, a borracha natural está suscetível à degradação por intempéries, radiação e oxidação, alterando assim as propriedades iniciais do material, devido às mudanças na estrutura ou morfologia [30]. O processo de envelhecimento depende das condições de uso do material (fatores ambientais, tensão mecânica e elétrica etc.) e do tempo de exposição aos agentes degradantes.

3.2 POLIETILENO

O polietileno é o polímero mais simples e mais conhecido no meio científico. Sua estrutura química $(C_2H_4)_n$, como mostrado na Figura 7, possui uma estrutura planar e sua configuração é zigue-zague. Possui regiões amorfas e cristalinas e sua cristalinidade depende do número de ramificações que a cadeia apresenta; quando mais ramificado, mais flexível e menor é sua cristalinidade [31-32].

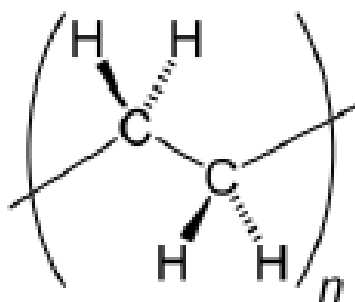


Figura 7 - Unidade estrutural do polietileno [31].

Suas propriedades são influenciadas pelas partes amorfas e cristalinas. Quanto maior a cristalinidade, maior é a dureza, a resistência à tração, rigidez e menor é a solubilidade [14].

Possui ampla aplicação dentre elas no setor elétrico por apresentar um baixo custo, propriedades elétricas e mecânicas excelentes, fácil processamento, boa resistência química, hidrofobicidade, baixa constante dielétrica, alta resistividade e baixa permissividade em relação aos materiais condutores, características desejáveis nesse setor, pois há a necessidade de garantir a segurança dos eletricitistas [32-33].

Muitos equipamentos de proteção individual e coletiva utilizados na manutenção de linhas energizadas são confeccionados com esse polímero e estão sujeitos a tensão mecânica e a degradação por radiação, intempéries e oxidação. Por não conter ligações insaturadas, o polietileno não é suscetível à degradação por ozônio [31,34].

3.3 OZÔNIO

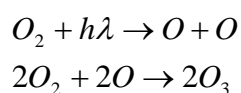
O ozônio é uma molécula gasosa instável, altamente reativa, composta por três átomos de oxigênio. Possui peso molecular de 48 ua, ponto de fusão de $-192,5^{\circ}\text{C}$ e ponto de ebulição de $-111,9^{\circ}\text{C}$. Possui coloração azul e um odor característico. É pouco solúvel em água e solúvel em solventes inertes não-polares [17,35-36].

A vida média da molécula de ozônio à pressão de 1 atm depende da temperatura: a 20°C a concentração de ozônio reduz à metade em 40 minutos e, a 30°C o tempo de meia vida é de 25 minutos [35].

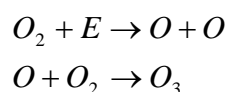
É altamente tóxico em concentrações superiores a 0,1 ppm e reage com biomoléculas de plantas e tecido humano e absorve luz ultravioleta na faixa de 200 – 300 nm. Sua concentração máxima na atmosfera é a 35 km de altitude do solo, na

estratosfera. É responsável por impedir que luz com comprimento de onda inferior a 300nm chegue à superfície terrestre, diminuindo assim a ocorrência de câncer de pele e cataratas [17,37].

Pode ser gerado pela ação fotoquímica. Na estratosfera, devido à ação da luz ultravioleta ($\lambda < 243$ nm) ou partículas de altas energias, a sua formação envolve a dissociação de duas moléculas de oxigênio e a recombinação em ozônio [38]:



A geração do ozônio por descarga elétrica obedece à seguinte reação química:



onde E é a energia do arco elétrico [35].

3.4 AÇÃO DO OZÔNIO SOBRE A BORRACHA NATURAL

A borracha natural é um polímero com ligações insaturadas e seus principais processos de degradação são a oxidação e a ozonólise, onde as cadeias poliméricas reagem com o oxigênio, causando quebra e/ou rearranjo das cadeias [21].

A borracha natural é degradada pelo ozônio mesmo sem aplicação de tensão mecânica, no entanto, a degradação é mais pronunciada sob tensão mecânica e sua propagação é devida à difusão do ozônio no material [39].

Exposta ao ozônio sem tensão mecânica, não são observadas fissuras visíveis a olho nu na superfície do elastômero, porém, com auxílio de microscopia, nota-se que há degradação da camada superficial e as micro-fissuras que se formam possuem a profundidade de aproximadamente 5 μm [40-41].

Sob tensão mecânica, as fissuras formadas na superfície da borracha são perpendiculares à direção de aplicação da força. Quanto mais tempo expostas ao ozônio, mais profundas as fissuras se tornam, levando ao rompimento do material. A taxa de aparecimento dessas fissuras depende da concentração de ozônio ao qual o material está submetido e do movimento browniano dos átomos de ozônio. O movimento browniano é dependente da temperatura, assim, quando esses dois fatores forem baixos, a taxa de propagação das fissuras é controlada. As fissuras iniciam nas bordas penetrando para o interior do material [38,42-43].

A degradação da borracha natural é intensificada na presença de radiação, umidade e calor [18].

Uma grande densidade de ligações cruzadas faz com que ocorra um aumento na resistência à degradação por ozônio, pois há uma redução da mobilidade das cadeias poliméricas, dificultando assim a difusão do gás no material, aumentando a proteção ao ataque do ozônio [44].

A reação do ozônio com as duplas ligações das cadeias poliméricas da borracha natural é conhecida como ozonólise [45], e um possível esquema dessa reação está representado na Figura 8:

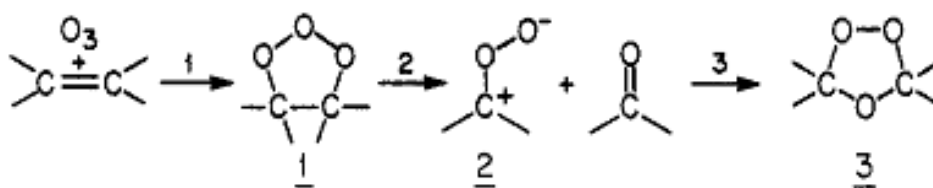


Figura 8 - Esquema de ozonólise para as ligações insaturadas [46].

O ozônio reage com a dupla ligação entre carbonos, como observado na Figura 8 em 1, formando um aldeído e um óxido carbonil, representado na Figura 8

em 2. A recombinação desses produtos é o resultado da ozonólise, chamado de ozonídeo, mostrado na Figura 8 em 3.

Como resultado da ozonólise da borracha natural, há uma redução da massa molecular, resistência mecânica, isolamento elétrico, flexibilidade e elasticidade [34,41,47].

Dependendo do tipo de borracha, essas reações levam tanto à cisão de cadeia quanto à formação de novas ligações cruzadas. O aumento na densidade de ligações cruzadas leva ao aumento na rigidez do polímero e a combinação de ambos os fenômenos resulta na formação de micro fissuras [24,48].

3.4.1 Borracha natural exposta ao ozônio com proteção superficial

Para prolongar a vida útil da borracha natural são utilizados antioxidantes que podem ser incorporados durante a vulcanização ou podem ser aplicados na sua superfície. Os antiozonantes incorporados durante o processo de cura migram para a superfície do material, reagindo com o ozônio, evitando a degradação [18].

Para revestir a superfície do material, podem ser utilizadas misturas de parafina, chamada de cera de parafina. Uma camada espessa de cera de parafina protege a borracha natural do ataque do ozônio, no entanto quando a temperatura aumenta, a cera se dissolve na borracha natural, não formando a camada necessária para promover a proteção do material. Para a borracha natural exposta a condições dinâmicas, a proteção com cera de parafina não é duradoura, pois ela solta do material [49].

Outros materiais, como graxa de silicone e ácido oléico, também são utilizados na proteção da borracha natural e apresentam boa eficiência [50-51].

3.5 PROPRIEDADES ELÉTRICAS DOS DIELÉTRICOS

Dielétrico é um material que possui a propriedade de apresentar polarização quando submetido a ação de um campo elétrico [52].

3.5.1 Polarização de Dielétricos

Sob ação de um campo elétrico, as cargas de um dielétrico, que estão inicialmente neutras, apresentam alterações em suas posições de equilíbrio e as cargas positivas e negativas separadas por uma distância \vec{d} , formam um dipolo elétrico. A cada dipolo elétrico (Figura 9) está associado um momento de dipolo \vec{p} , que é dado pela equação (3) [53-54]:

$$\vec{p} = q \vec{d} \quad (3)$$

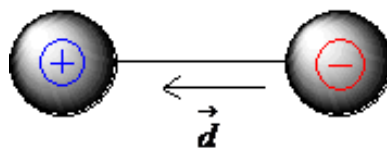


Figura 9 - Dipolo elétrico.

O momento de dipolo \vec{p} possui a mesma direção e sentido do vetor \vec{d} , o qual é direcionado da carga negativa para a carga positiva. O campo elétrico \vec{E} aplicado sobre os dipolos elétricos exerce um torque e orienta as cargas positivas na

direção do campo aplicado e as negativas na direção contrária, tirando as moléculas de suas posições de equilíbrio. Esse deslocamento do equilíbrio é limitado, pois as cargas não estão livres para se movimentar no material. Macroscopicamente, há um deslocamento de toda a carga positiva em relação à carga negativa (Figura 10) e a isso se chama de polarização elétrica, representado pelo vetor polarização \vec{P} [19,53].

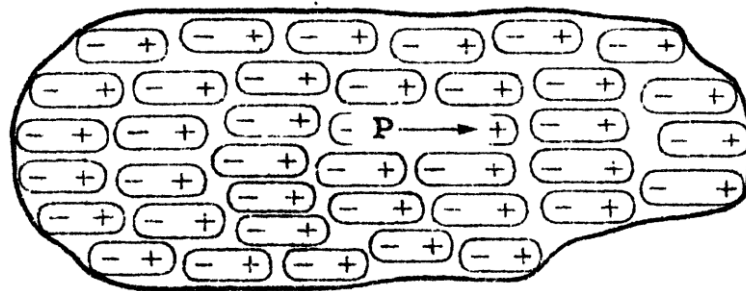


Figura 10 - Ilustração de um material dielétrico polarizado sob ação de um campo externo. A polarização \vec{P} possui o mesmo sentido do campo elétrico aplicado [53].

A polarização pode ser entendida como o momento de dipolo total por unidade de volume do material, e, para muitos materiais dielétricos, a relação entre \vec{P} e \vec{E} é dada pela equação (4) [54]:

$$\vec{P} = \varepsilon_0 (\varepsilon_r - 1) \vec{E} \quad (4)$$

Onde ε_0 é a permissividade elétrica do vácuo e ε_r é a constante dielétrica do material.

A polarização elétrica pode ser dividida em: eletrônica, atômica, dipolar, interfacial (Efeito Maxwell-Wagner) ou por cargas espaciais nos eletrodos [55]. As polarizações eletrônica e atômica são chamadas de polarização rápida e as outras de polarizações lentas. Essa divisão é feita em função do tempo de resposta à ação do campo elétrico no material [15].

- a) Polarização eletrônica: é o deslocamento da nuvem eletrônica em relação ao núcleo do átomo. É independente da temperatura e o intervalo de tempo de resposta é inferior a $10^{-15} s$ [55].
- b) Polarização atômica: deslocamento recíproco dos íons que constituem a molécula. São praticamente independentes da temperatura e ocorrem para tempo de resposta ao campo elétrico da ordem de $10^{-13} s$ [55].
- c) Polarização dipolar: é a orientação dos dipolos permanentes do dielétrico na direção do campo elétrico aplicado. É dependente da temperatura e ocorre em um intervalo de tempo da ordem de $10^{-6} s$ [55].
- d) Polarização interfacial (Efeito de Maxwell-Wagner): surgem nas descontinuidades das fases, materiais diferentes, vazios e impurezas, pois devido às diferentes condutividades e permissividades das regiões ocorre a formação ou acúmulo de cargas espaciais nas interfaces. Seu tempo de resposta ao campo elétrico aplicado é da ordem de $10^{-6} s$ [55].
- e) Polarização por cargas espaciais nos eletrodos: aparece na interface eletrodo-dielétrico devido à não-neutralização das cargas que se movem em direção aos eletrodos em função da imperfeição do contato eletrodo-dielétrico, acumulando assim cargas no eletrodo. Esse acúmulo de cargas distorce o campo elétrico, aumenta as perdas e aumenta a permissividade relativa do dielétrico [55].

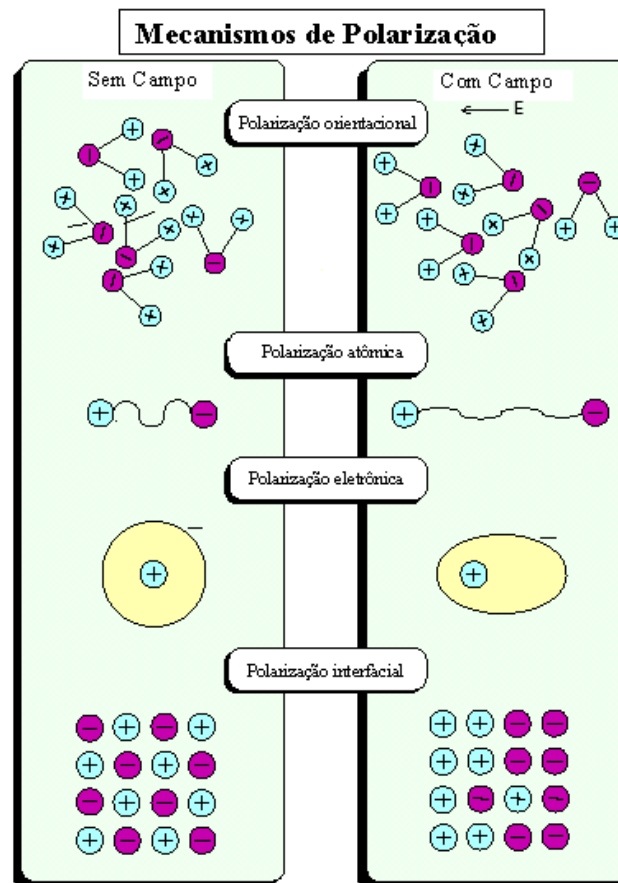


Figura 11 – Ilustração dos mecanismos de polarização [15]

O movimento das partículas possui tempos característicos para responder ao campo elétrico aplicado no material. Para um campo elétrico estático, a polarização atingirá um valor de equilíbrio após certo intervalo de tempo [19].

3.5.2 Resistência elétrica

A resistividade elétrica de um material (ρ) está associada com a oposição do movimento dos portadores de carga e é uma propriedade intrínseca da matéria. Materiais que apresentam resistividade elétrica superiores à $10^{10} \Omega \cdot m$ são considerados isolantes. A borracha natural e o polietileno são materiais isolantes,

pois apresentam resistividade elétrica da ordem de $10^{16}\Omega\cdot m$ e $10^{14}\Omega\cdot m$, respectivamente [18,53-54,56].

A resistência elétrica é a capacidade do material se opor à passagem de corrente elétrica e depende das dimensões do corpo. A resistência elétrica R , medida em Ω , está relacionada com a resistividade ρ , medida em $\Omega\cdot m$ através da equação (5) [57]:

$$R = \frac{\rho l}{tw} = \frac{\rho l}{S} \quad (5)$$

onde l é o comprimento, w é a largura e t é a espessura do corpo, S é a área da amostra, todos medidos em m .

É possível medir a resistência elétrica entre dois pontos de um corpo aplicando uma tensão constante e medindo a corrente que passa entre os pontos. Se o material possuir um comportamento ôhmico, ou seja, se a razão entre a corrente e tensão aplicadas for constante, a resistência elétrica é dada pela equação (6) [57]:

$$R = \frac{V}{i} \quad (6)$$

onde V é a tensão aplicada (medida em V), R é a resistência do material e i é a corrente medida (medida em A).

Vários métodos são utilizados para medir a resistência elétrica dos materiais, mas o mais utilizado para materiais dielétricos é o método do eletrômetro, pois os valores de corrente elétrica que atravessam o material são muito baixos. Este é um método recomendado pela norma ASTM D257-99 [58-59] e é baseado no método de medida de resistividade de duas pontas e a montagem experimental pode ser observada na Figura 12.

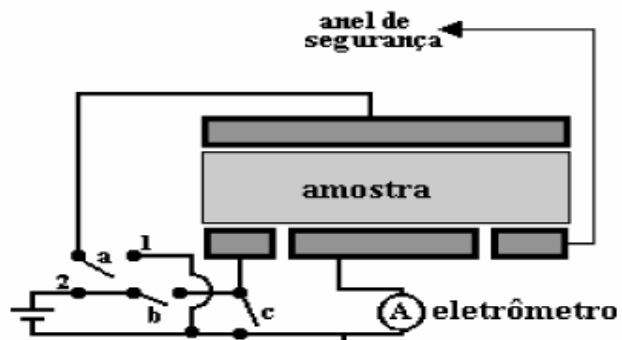


Figura 12 - Medida de Resistividade Superficial: **a** em 1, **b** fechada e **c** aberta. Medida de Resistividade Volumétrica: **a** em 2, **b** aberta e **c** fechada [60].

O método de duas pontas consiste na aplicação de uma tensão DC e monitora-se a corrente que flui pela amostra (Figura 13). A resistência elétrica é calculada pela equação (6) e a resistividade se calcula pela equação (5).

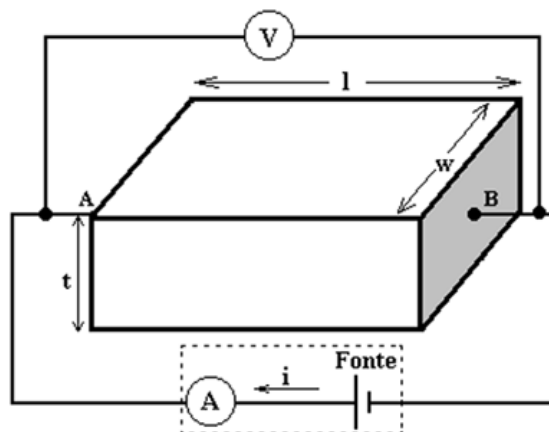


Figura 13 - Arranjo experimental para medidas de resistividade pelo método de duas pontas [60].

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Para a realização desse trabalho foram utilizados equipamentos comerciais de borracha natural e polietileno empregados na manutenção de linha viva.

Os equipamentos avaliados foram o lençol, luva e manga isolantes (Figura 14 a), b) e c)), confeccionadas em borracha natural, denotados nessa dissertação respectivamente por LI, LU e MG. As coberturas circular e de cabo condutor (Figura 14 d) e e)), confeccionadas em polietileno também foram estudadas e estão representadas pelas siglas CI e CO, respectivamente.

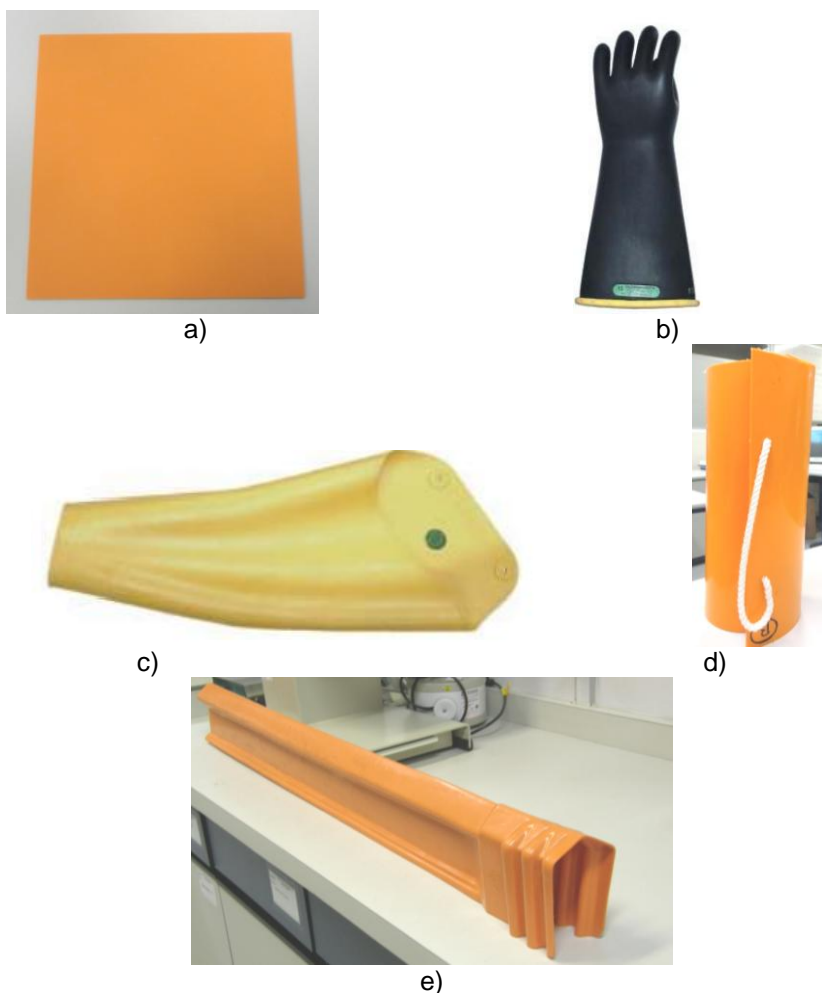


Figura 14 – Imagens dos equipamentos de manutenção de linhas vivas: a) lençol isolante, b) luva isolante, c) manga isolante, d) cobertura circular e e) cobertura de condutor.

4.1 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

As amostras de borracha natural foram retiradas diretamente dos equipamentos comerciais. As de polietileno foram processadas em prensa à temperatura de 150°C em forma de placa de 10 cm x 10 cm com o material retirado do equipamento.

4.2 GERAÇÃO DE OZÔNIO

A câmara de ozônio é composta por uma bomba que retira o ar do ambiente, passando por um recipiente com sílica que retira a umidade do ar. O ar sugado é impulsionado para um gerador de ozônio e enviado para a câmara com as amostras. Um sensor mede a concentração de ozônio no interior da câmara a cada dois segundos.

O equipamento utilizado para realizar as medições de ozônio é o APOA-360 da marca Horiba. O princípio de medida deste é a absorção ultravioleta e a precisão da medida é de 0,01 ppm.

A Figura 15 representa o arranjo para a exposição das amostras ao ozônio.

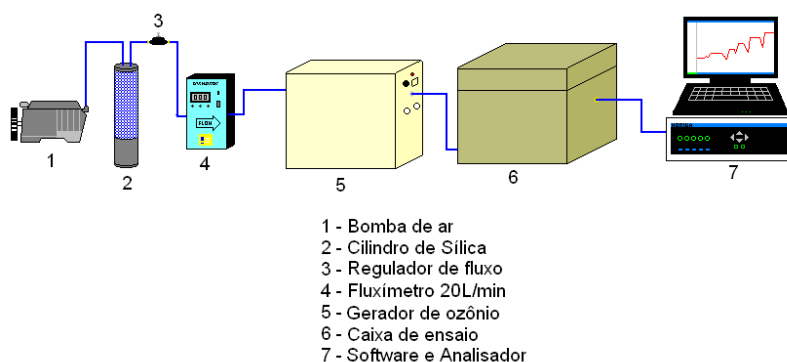


Figura 15 - Arranjo do condicionamento das amostras ao ozônio.

4.3 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA)

Através da análise termogravimétrica foram obtidos os teores de material orgânico e cargas inorgânicas presentes na composição dos equipamentos analisados.

O ensaio foi realizado na balança termogravimétrica TG 209 Netzsch. A amostra foi aquecida de 20°C até 550°C a uma taxa de 20°C/min, em atmosfera de nitrogênio para que o material orgânico fosse pirolizado. Em seguida a temperatura foi elevada até 800°C, com a mesma taxa de aquecimento, em atmosfera de oxigênio para que qualquer material orgânico remanescente da pirólise fosse queimado, restando assim somente cinzas (materiais inorgânicos).

4.4 CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA (DSC)

Utilizando o DSC foi obtida a temperatura de transição vítrea para os elastômeros, pois estes apresentam apenas a fase amorfa e essa propriedade está relacionada com a fase amorfa do polímero. Para as amostras confeccionadas em polietileno, foi obtida a temperatura de fusão, propriedade associada com a fase cristalina do polímero.

O equipamento utilizado foi NETZSCH DSC, modelo 204 F1. Para os elastômeros, a faixa de temperatura do ensaio foi de -150°C até 20°C, com taxa de aquecimento de 10°C/min, em atmosfera inerte de nitrogênio. Para as formulações de polietileno a faixa de temperatura do ensaio foi de 20°C a 160°C com taxa de aquecimento de 10°C/min, em atmosfera inerte de nitrogênio.

4.5 ENSAIO DE INCHAMENTO

O ensaio de inchamento foi realizado para as borrachas novas a fim de estimar a densidade de ligações cruzadas das mesmas.

Aproximadamente 0,3 g do material foram cortados em pequenos pedaços e imersos em Xilol. O inchamento foi realizado durante 4 horas na temperatura de ebulição do solvente. Após esse tempo, as amostras foram pesadas novamente, levadas à estufa por 12h a 50°C e após esse período, pesadas novamente. O grau de inchamento S foi calculado pela equação (9) [61]:

$$S = \frac{M_i - M_p}{M_p} \times 100\% \quad (9)$$

onde M_p é a massa do material antes do inchamento, M_i é a massa do material após o inchamento. A perda de massa P , após o período em estufa, foi calculada através da equação (10) [61]:

$$P = \frac{M_s - M_p}{M_p} \times 100\% \quad (10)$$

onde M_s é a massa do material após o tempo em estufa.

Para avaliar somente o material polimérico, em todos os cálculos foi descontada a massa da carga presente na composição obtida através do TGA.

4.6 ENSAIO DE TRAÇÃO À RUPTURA

O ensaio de determinação da resistência à tração na ruptura foi realizado conforme norma ASTM D 638 [62], no qual pelo menos 5 corpos de prova foram submetidos à tração até a ruptura. O equipamento utilizado foi o Instron 4467, com célula carga de 100 kN. A distanciamento das garras foi de 50 mm/min. e o comprimento inicial da amostra foi de 10 mm, medido a 22°C e 62% de umidade. Com esse ensaio foram obtidos o alongamento máximo e a tensão máxima e foi possível analisar a variação dessas propriedades com os diferentes intervalos de tempo de exposição e deformação aplicadas.

Os corpos de prova dos materiais LI, CI e CO foram cortados com a faca modelo NM IEC 60.811-1-1 [63] e dos materiais LU e MG modelo ASTM D 638 [62].

4.7 MICROSCOPIA ÓPTICA (MO)

Utilizando o microscópio digital da marca Dino Lite, modelo AM 313T foi realizada a inspeção da superfície das amostras LI, LU e MG a fim de verificar a existência de fissuras. Foram feitos cortes transversais nos corpos de prova para medir a profundidade das fissuras com auxílio do software Dino Capture 2.0. Foram realizadas 10 medidas de profundidade das fissuras e tomado o valor médio dessas medidas.

4.8 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

Para melhor avaliar a degradação superficial das amostras de borracha natural, foi realizado o ensaio de microscopia eletrônica de varredura (MEV). A superfície de todas as amostras de borracha natural foi avaliada a fim de identificar a formação de fissuras e/ou alterações em sua topografia. A análise é qualitativa, visto que não foi possível acompanhar o processo de degradação de uma mesma região do polímero.

As amostras foram metalizadas com uma metalizadora, aparelho de marca BAL-TEC modelo SCD 005. Neste ensaio foi utilizado o microscópio eletrônico de varredura Philips, modelo XL30.

4.9 RESISTÊNCIA ELÉTRICA SUPERFICIAL E VOLUMÉTRICA

As alterações nos valores da resistência elétrica superficial e volumétrica foram acompanhadas sobre a mesma amostra com o auxílio de um eletrômetro da marca Keithley, modelo 617 e uma célula de resistividade, que integra o equipamento, realizado em vácuo de 1/5 de atmosfera à temperatura ambiente (23°C). A tensão aplicada foi de 500 V durante cinco minutos e foi obtida a curva de corrente elétrica em função do tempo.

Foram envelhecidas amostras do material CI, confeccionado em polietileno, e do material LI, confeccionado em borracha natural. As amostras foram condicionadas em dessecador 24 horas antes da medida.

Inicialmente a medida foi feita com a amostra sem envelhecimento. A amostra então foi exposta ao ozônio por 30 minutos e o ensaio repetido. O procedimento se repetiu até que a amostra estivesse envelhecida por 120 minutos ao ozônio para as amostras CI e 240 minutos para as amostras LI. A escolha de

maiores tempos de exposição ao ozônio para os elastômeros foi devido à periodicidade dos ensaios elétricos. Os equipamentos confeccionados em borracha natural são testados duas vezes ao ano, enquanto que os equipamentos de polietileno são testados uma vez ao ano apenas.

A resistência elétrica de ambos os materiais foi avaliada quando expostos ao ozônio sob 5% de deformação mecânica. Uma deformação menor em relação às amostras utilizadas nos ensaios mecânicos foi utilizada para obter resultados para maiores tempos de exposição sem romper a amostra, no caso da borracha natural.

Os valores da resistência elétrica superficial e volumétrica foram obtidos a partir do ajuste da curva corrente elétrica em função do tempo, quando o tempo tende ao infinito, ou seja, quando os principais mecanismos de polarização do material já responderam a ação do campo elétrico aplicado, e assim o valor medido será a resistência real do material [64]. O ajuste da curva foi feito através do modelo logístico, mostrado na equação (11), pois apresentou melhor resultado que o modelo exponencial, como pode ser observado na Figura 16. As curvas foram ajustadas pelos modelos clássicos, como o de Curie-Hopkinson-von Schweidler, mas com esse modelo não foi possível obter a evolução da curva no tempo. O modelo logístico mostra a evolução da propriedade em função do tempo e os parâmetros fazem sentido físico nos limites: quando o tempo tende a zero, o que se obtém é a resistência inicial do material; quando o tempo tende a infinito, a resistência tende à resistência real do mesmo.

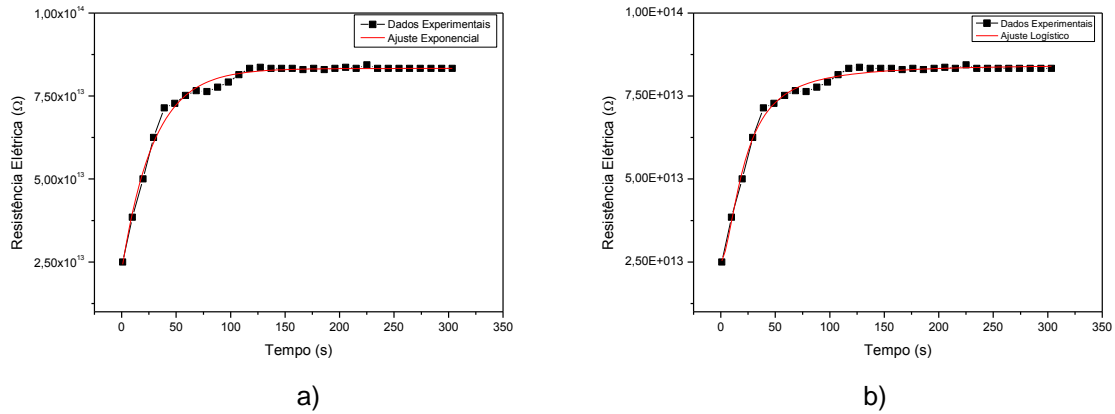


Figura 16 - Resistência Elétrica em função do tempo: a) ajuste ao modelo exponencial e b) ajuste ao modelo logístico.

O ajuste dos valores de resistência elétrica pelo modelo exponencial seguiu a equação (11)

$$R = R^* e^{\frac{-t}{t_0}} + R_{\infty} \quad (11)$$

onde R_{∞} é a resistência do material quando o tempo tende ao infinito, R^* é uma relação entre R_{∞} e R_0 (resistência elétrica inicial) e t_0 é a constante de tempo onde ocorre a mudança de inclinação da curva.

O ajuste dos valores de resistência elétrica pelo modelo logístico seguiu a equação (12)

$$R = \frac{R_{\infty} - R_0}{1 + \left(\frac{t_0}{t}\right)^m} + R_0 \quad (12)$$

onde R_0 é a resistência no tempo inicial, R_{∞} é a resistência quando o tempo tende ao infinito, t_0 é a constante de tempo onde ocorre a mudança de inclinação da curva de polarização e o expoente m acredita-se que esteja relacionado com o processo de degradação do material.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo serão discutidos os resultados obtidos para os ensaios realizados nas amostras de borracha natural e polietileno. Inicialmente estão apresentados os parâmetros de condicionamento das amostras seguido pelos ensaios de DSC, TGA e inchamento, os quais são importantes para a caracterização dos materiais comerciais estudados. Em seguida estão discutidos os resultados encontrados nos ensaios de microscopia óptica, microscopia eletrônica de varredura, tração e resistência elétrica para as amostras envelhecidas sob altas concentrações de ozônio.

Os corpos de prova do material LI expostos sob deformação mecânica romperam para tempos de exposição ao ozônio superiores a 45 minutos, inviabilizando a análise. As amostras retiradas dos materiais LU e MG foram expostas sob deformação mecânica até 90 minutos e não foram envelhecidas em intervalos de tempos superiores porque, considerando uma situação de campo, seriam substituídas antes por apresentarem um número muito grande de fissuras em sua superfície.

5.1 PARÂMETROS DE CONDICIONAMENTO

A concentração de ozônio utilizada nos envelhecimentos foi determinada a partir dos níveis gerados nos ensaios dos equipamentos de linha viva, como pode ser observado na Tabela 1 [10].

Tabela 1 - Valores de máxima concentração de ozônio medida nos ensaios elétricos periódicos por equipamento.

<i>Equipamento</i>	<i>Máxima Concentração de Ozônio (ppm)</i>
Cobertura Circular	49,8

Cobertura de Cabo Condutor	1,2
Lençol Isolante	40,5
Luva Isolante	8,3
Manga Isolante	21,3

Durante os ensaios elétricos observou-se que em alguns equipamentos o valor máximo de geração de ozônio foram menores (1 e 8 ppm), no entanto optou-se por trabalhar com o valor de 30 ppm para todos os materiais, pois o nível de ozônio gerado depende também da montagem do ensaio elétrico [1] e, em alguns pontos, pode ser maior que os medidos. Outro fator determinante, não foi possível manter a estabilidade da concentração de ozônio na câmara para valores superiores a 30 ppm.

Cada equipamento é ensaiado eletricamente seguindo um determinado procedimento e certa geometria [1], como pode ser observado na Figura 17. Em alguns ensaios o equipamento fica submetido a esforço mecânico. Por este motivo as amostras também foram avaliadas sob deformação mecânica e para isso foi utilizado o dispositivo mostrado na Figura 18.



Figura 17 - Ensaio elétrico da luva isolante.

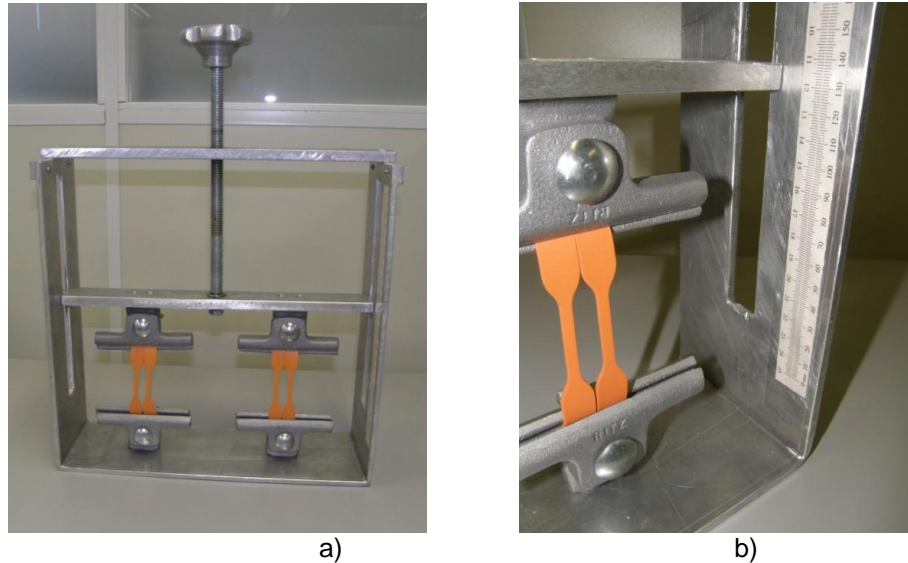


Figura 18 - a) Dispositivo utilizado para deformação das amostras de borracha natural. b) Detalhe do dispositivo.

Os materiais foram expostos a condições extremas. Para escolher o melhor valor de deformação aplicada, cinco corpos de prova de LI e LU foram expostos ao ozônio sob diferentes valores de deformação durante 30 minutos e as propriedades de alongamento e tensão máxima foram avaliadas, como pode ser observado na Figura 19 e Figura 20.

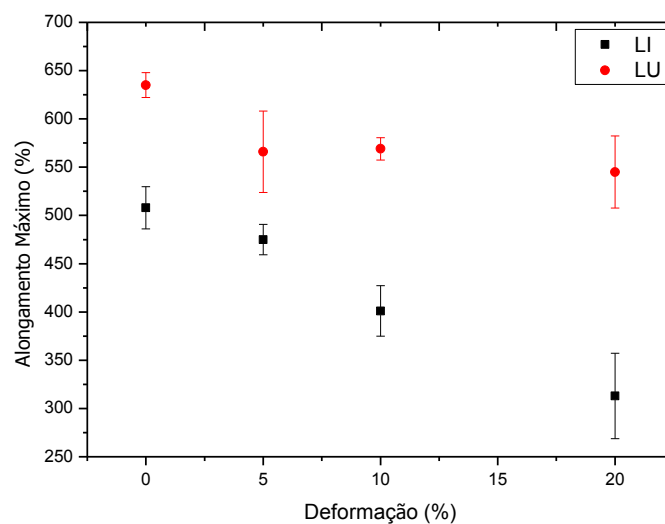


Figura 19 - Alongamento Máximo em função da deformação aplicada para as amostras LI e LU.

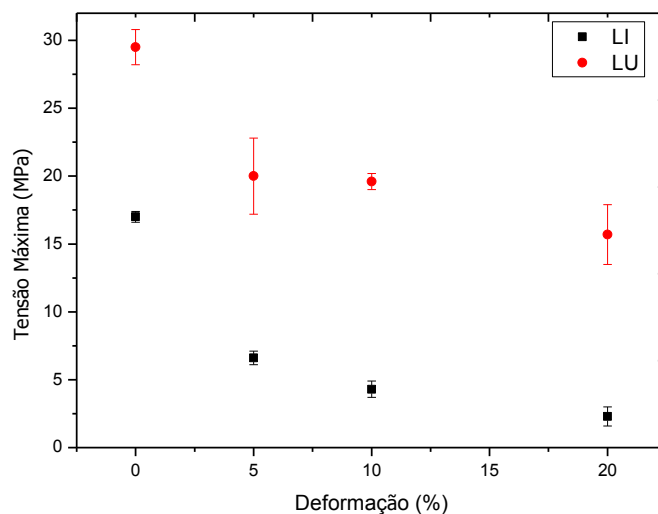


Figura 20 - Tensão Máxima em função da deformação para as amostras LI e LU.

Entre 0 e 10% de deformação há uma variação grande das propriedades, no entanto, quando se aplica 20% de deformação, as propriedades variam pouco quando comparadas com os valores obtidos em 10% de deformação.

O valor de 10% de deformação foi escolhido por colocar o material em uma solicitação próxima das tensões mecânicas aplicadas durante os ensaios elétricos periódicos.

Para as amostras utilizadas nos ensaios elétricos a deformação aplicada foi de 5%, pois não era desejado que as amostras se rompessem antes do tempo total de ensaio.

Os tempos de exposição simulam a vida útil do material. Para os elastômeros, o tempo de exposição do material ao ozônio é cerca de cinco minutos, considerando o tempo de duração do teste elétrico e a retirada da ferramenta, e a periodicidade de ensaio é duas vezes ao ano, então foi estipulado o intervalo de tempo máximo de envelhecimento de 240 minutos, representando 24 anos de vida útil do equipamento. Para os materiais de polietileno, a periodicidade de ensaio é anual e o tempo de exposição do equipamento ao ozônio é cerca de cinco minutos, foi estipulado o tempo máximo de envelhecimento de 120 minutos, representando também 24 anos de vida útil do equipamento. Os materiais foram submetidos a uma

condição extrema, pois certamente esses equipamentos serão substituídos antes devido à deterioração do material na utilização.

Também as amostras LI foram avaliadas com uma camada superficial de graxa de silicone, a fim de verificar se a proteção superficial reduziria os efeitos do ozônio no elastômero.

Os corpos de prova das formulações de borracha natural foram submetidos à ação do ozônio conforme a Tabela 2:

Tabela 2 - Descrição do condicionamento das amostras

Amostra	Condicionamento
LIN	Lençol sem envelhecimento.
LI30	Lençol exposto 30 minutos ao ozônio sem deformação mecânica.
LI90	Lençol exposto 90 minutos ao ozônio sem deformação mecânica.
LI120	Lençol exposto 120 minutos ao ozônio sem deformação mecânica.
LI240	Lençol exposto 240 minutos ao ozônio sem deformação mecânica.
LIT15	Lençol exposto 15 minutos ao ozônio sob 10% de deformação mecânica.
LIT30	Lençol exposto 30 minutos ao ozônio sob 10% de deformação mecânica.
LIT45	Lençol exposto 45 minutos ao ozônio sob 10% de deformação mecânica.
LITP30	Lençol exposto 30 minutos ao ozônio sem deformação mecânica e protegida superficialmente com graxa de silicone.
LITP90	Lençol exposto 90 minutos ao ozônio sem deformação mecânica e protegida superficialmente com graxa de silicone.
LITP120	Lençol exposto 120 minutos ao ozônio sem deformação mecânica e protegida superficialmente com graxa de silicone.
LITP240	Lençol exposto 240 minutos ao ozônio sem deformação mecânica e protegida superficialmente com graxa de silicone.
LITP15	Lençol exposto 15 minutos ao ozônio sob 10% de deformação mecânica e protegida com graxa de silicone.
LITP30	Lençol exposto 30 minutos ao ozônio sob 10% de deformação mecânica e protegida com graxa de silicone.
LITP45	Lençol exposto 45 minutos ao ozônio sob 10% de deformação mecânica e protegida com graxa de silicone.
LUN	Luva sem envelhecimento.
LU30	Luva exposta 30 minutos ao ozônio sem deformação mecânica.
LU90	Luva exposta 90 minutos ao ozônio sem deformação mecânica.
LU120	Luva exposta 120 minutos ao ozônio sem deformação mecânica.
LU240	Luva exposta 240 minutos ao ozônio sem deformação mecânica.
LUT15	Luva exposta 15 minutos ao ozônio sob 10% de deformação mecânica.
LUT30	Luva exposta 30 minutos ao ozônio sob 10% de deformação mecânica.
LUT45	Luva exposta 45 minutos ao ozônio sob 10% de deformação mecânica.
LUT90	Luva exposta 90 minutos ao ozônio sob 10% de deformação mecânica.
MGN	Manga sem envelhecimento.
MG30	Manga exposta 30 minutos ao ozônio sem deformação mecânica.
MG90	Manga exposta 90 minutos ao ozônio sem deformação mecânica.
MG120	Manga exposta 120 minutos ao ozônio sem deformação mecânica.
MG240	Manga exposta 240 minutos ao ozônio sem deformação mecânica.
MGT15	Manga exposta 15 minutos ao ozônio sob 10% de deformação mecânica.

MGT30	Manga exposta 30 minutos ao ozônio sob 10% de deformação mecânica.
MGT45	Manga exposta 45 minutos ao ozônio sob 10% de deformação mecânica.
MGT90	Manga exposta 90 minutos ao ozônio sob 10% de deformação mecânica.

Os dois equipamentos confeccionados em polietileno foram submetidos à ação do ozônio sob *stress* mecânico. As placas de 10 cm x 10 cm que foram confeccionadas na prensa foram cortadas tiras de 1,5 cm x 10 cm, curvadas conforme Figura 21 e expostas ao ozônio por 30, 90 e 120 minutos.



Figura 21 - Amostra de polietileno para exposição ao ozônio.

5.2 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA)

Por meio da análise termogravimétrica (TGA) foi determinada a quantidade de polímero e o teor de cargas inorgânicas das amostras. A Tabela 3 mostra os resultados obtidos para as amostras de borracha natural estudadas.

Tabela 3 – Teores de perda de massa obtidos por TGA as amostras LI, LU e MG.

<i>Material</i>	<i>Teor de Material Orgânico (%)</i>	<i>Teor de Cargas Inorgânicas (%)</i>
LI	63,36	36,64
LU	93,10	6,90
MG	88,69	11,31

Notam-se diferenças entre as três amostras estudadas, tanto no teor de material orgânico quanto na quantidade de cargas inorgânicas. A amostra LI é a que

apresenta menor quantidade de material orgânico (63,36%) e maior quantidade de carga inorgânica (36,64%) enquanto que a amostra LU é a que possui maior teor orgânico (93,1%) e menor quantidade de carga (6,9%).

Na Figura 22 encontra-se a curva termogravimétrica e a derivada da amostra LI. Observa-se a primeira perda de massa desde a temperatura ambiente até 300°C referente à saída de plastificantes, óleos e outros componentes de menor peso molecular. A segunda perda, entre 300°C e 500°C correspondente à pirólise do polímero [65].

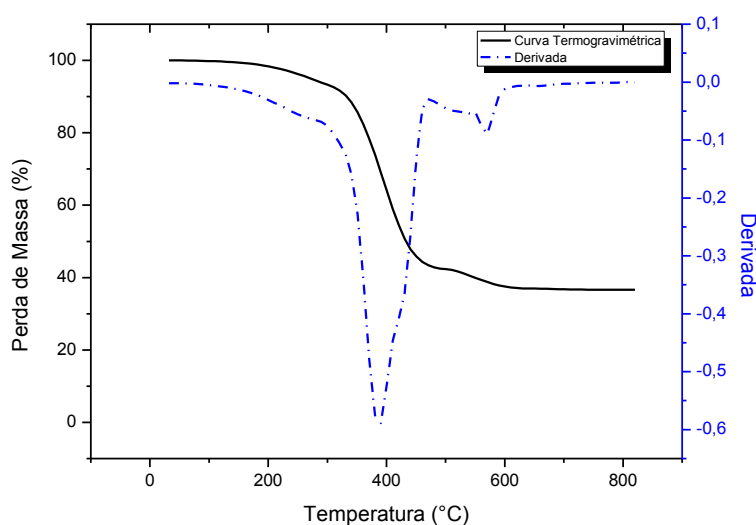


Figura 22 – Curva termogravimétrica da amostra LI representada na linha contínua e a derivada da curva na linha tracejada.

Na Figura 23 encontra-se a curva termogravimétrica para a amostra LU. Nota-se que entre 20°C e 300°C não se percebe perdas, o que indica que o material não apresenta plastificantes e óleos em sua composição ou a quantidade dos mesmos é muito pequena. A partir de 300°C observa-se a perda de massa devido à pirólise do material orgânico [65].

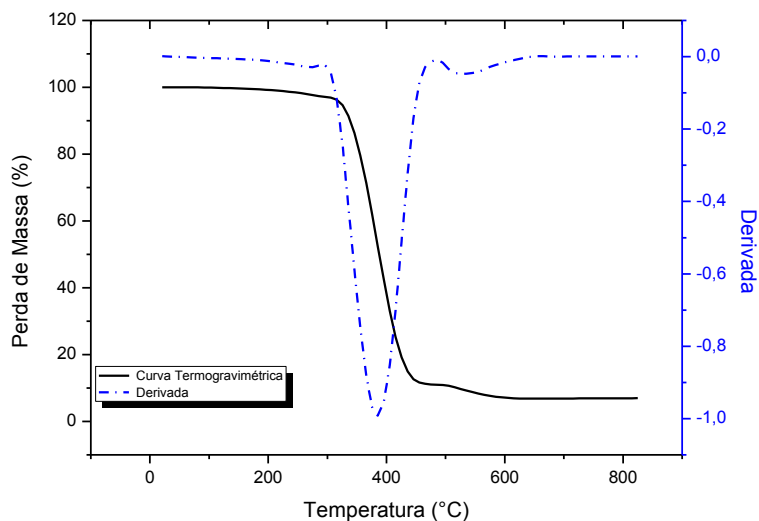


Figura 23 – Curva termogravimétrica da amostra LU representada na linha contínua e a derivada da curva na linha tracejada.

Na curva termogravimétrica da amostra MG (Figura 24) ocorre perda de massa entre 20°C e 300°C referente à saída de voláteis, no entanto ela não é tão pronunciada quanto em LI. Acima de 300°C tem-se a perda de massa devido à pirólise do polímero [65].

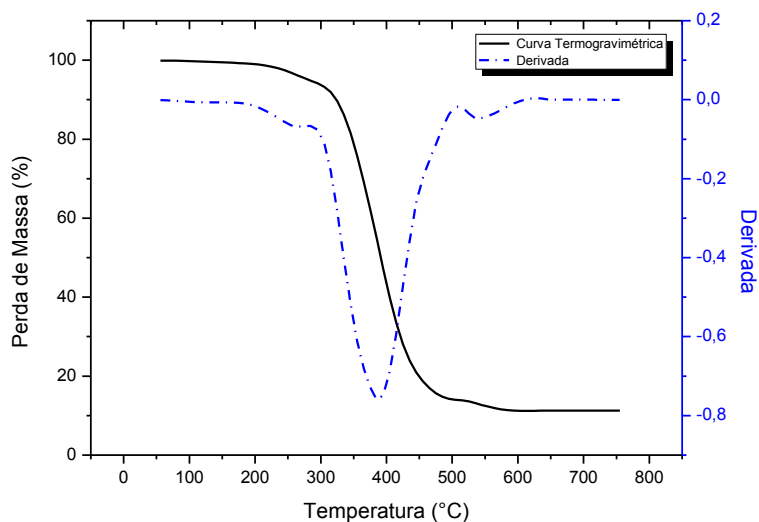


Figura 24 – Curva termogravimétrica da amostra MG representada na linha contínua e a derivada da curva na linha tracejada.

Na Tabela 4 estão os resultados do ensaio termogravimétrico para as amostras CI e CO.

Tabela 4 – Teores de perda de massa obtidos por TGA das formulações CI e CO.

<i>Material</i>	<i>Teor de Material Orgânico (%)</i>	<i>Teor de Cargas Inorgânicas (%)</i>
CI	98	2
CO	98	2

Nota-se que ambas as amostras possuem pequena concentração de cargas inorgânicas e estas podem ser devidas à pigmentação inorgânica ou a aditivos incorporados no material [26].

Na Figura 25 e Figura 26 estão as curvas termogravimétricas para as amostras CI e CO. Observa-se entre 300°C e 500°C uma perda da massa inicial, que é devido à pirólise do polímero, restando apenas 2% de material inorgânico. Não se observa perda anterior a 300°C, o que pode indicar que não há adição de plastificantes [66].

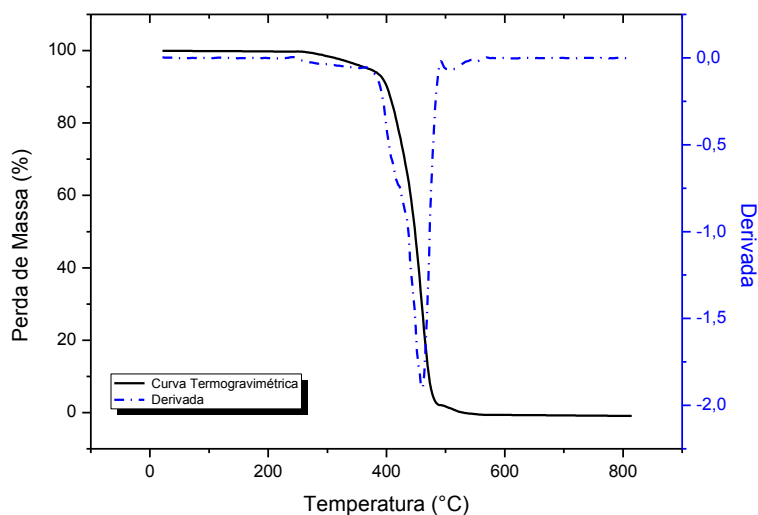


Figura 25 – Curva termogravimétrica da amostra CI representada na linha contínua e a derivada da curva na linha tracejada.

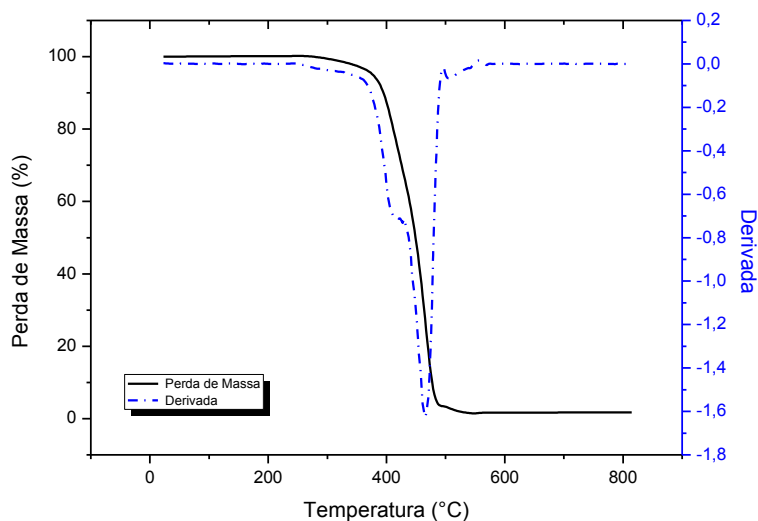


Figura 26 – Curva termogravimétrica da amostra CO representada na linha contínua e a derivada da curva na linha tracejada.

5.3 CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA (DSC)

Pelo ensaio de Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) foram obtidas as temperaturas de transição vítrea (T_g) para os elastômeros e temperatura de fusão (T_m) para o polietileno.

Para as formulações de borracha natural foram encontradas as temperaturas de transição vítrea, mostradas na Tabela 5.

Tabela 5 - Temperaturas de transição vítrea para as amostras LI, LU e MG.

<i>Material</i>	<i>T_g (°C)</i>
LI	-65,8
LU	-63,0
MG	-60,3

Os valores de temperatura de transição vítrea para a borracha natural encontradas na literatura variam entre -72°C e -62°C [14,18,29], condizentes com os valores encontrados para as amostras avaliadas.

As amostras de polietileno apresentaram temperaturas de fusão (T_m) conforme a Tabela 6. Na literatura a temperatura de fusão do polietileno linear de alta densidade está em torno de 137°C [24], condizente com os valores encontrados para os materiais estudados.

Tabela 6 - Temperatura de Fusão das amostras CI e CO obtidas por DSC.

<i>Amostra</i>	<i>T_m (°C)</i>
CI	133,0
CO	134,6

5.4 ENSAIO DE INCHAMENTO

O ensaio de inchamento foi feito apenas para as amostras de borracha novas a fim de estimar a densidade de ligações cruzadas dos materiais e entender a difusão de ozônio nas amostras. Na Tabela 7 estão os graus de inchamento para os materiais LI, LU e MG.

Tabela 7 - Valores de inchamento para as amostras LI, LU e MG.

<i>Material</i>	<i>Grau de Inchamento (%)</i>
LI	314
LU	491
MG	308

Analisando a Tabela 7, MG e LI absorveram menor quantidade de solvente que LU. Quanto maior a densidade de ligações cruzadas, menor é o grau de inchamento do elastômero, pois há pouco espaço para a penetração do solvente. LU é menos reticulado em relação aos demais estudados e é esperado que o seja, pois esse material precisa ter maior flexibilidade das cadeias poliméricas para que o eletricista consiga movimentar as mãos durante a realização das manutenções. Uma grande densidade de ligações cruzadas diminui a flexibilidade do material e eleva a dureza do mesmo [4,24].

A difusão de gases nos elastômeros está diretamente ligada com a densidade de ligações cruzadas: quanto mais reticulado o material, menor é a difusão no material e mais resistente ele é. Dessa forma, espera-se que o material LI seja mais resistente ao ozônio pois apresenta maior densidade de ligações cruzadas [39,64].

5.5 MICROSCOPIA ÓPTICA (MO)

As amostras LI, LU e MG expostas ao ozônio foram submetidas à avaliação superficial através de microscopia óptica. Com essa técnica foi possível perceber alterações superficiais somente nas amostras envelhecidas sob deformação mecânica. Cortes transversais foram feitos nos corpos de prova para que se realizasse a medida da profundidade de penetração das fissuras para os diferentes tempos de exposição. Esse ensaio não foi realizado para as amostras CI e CO pelas mesmas não apresentarem alterações superficiais.

Na Figura 27 estão as imagens obtidas das amostras LI expostas sob deformação. Observa-se que mesmo em pequenos intervalos de tempo, a quantidade de fissuras no material é grande e seu número, assim como a profundidade de penetração, aumentam com o prolongamento da exposição ao ozônio.

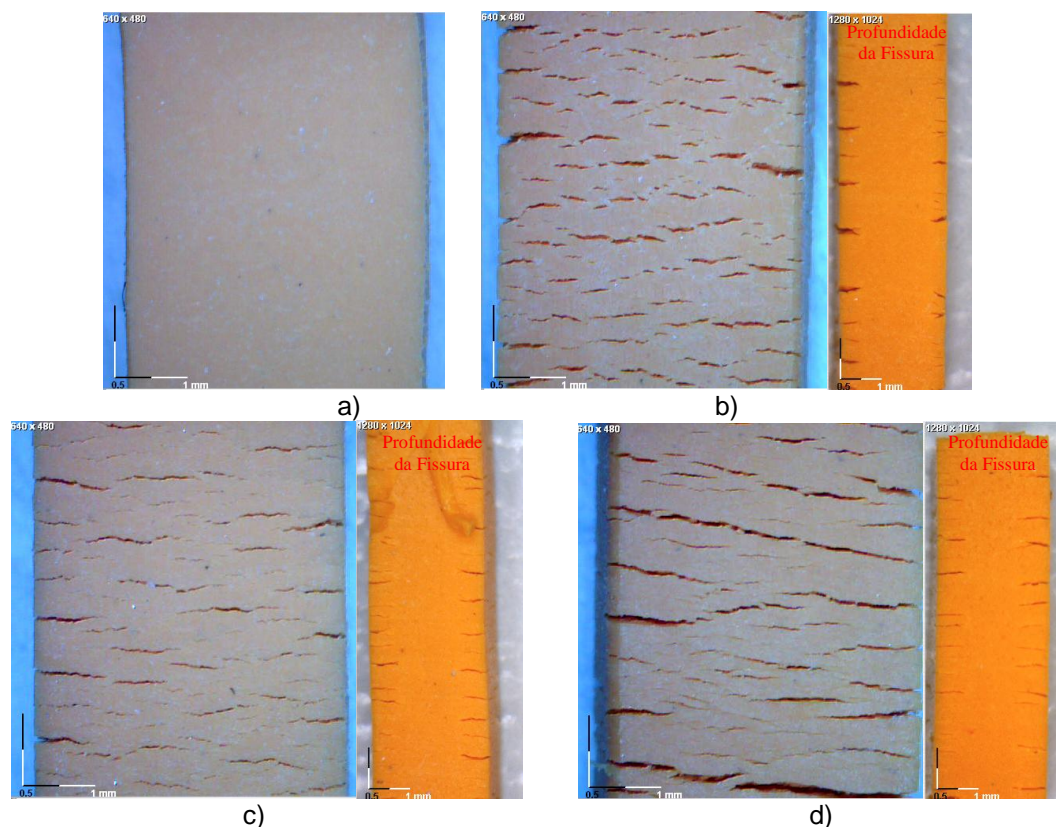


Figura 27 – Microscopia óptica das amostras: a) LIN, b) LIT15, c) LIT30 e d) LIT45.

Na Figura 28 podem ser observadas as imagens feitas para as amostras protegidas com graxa de silicone e expostas tencionadas (LIPT). Comparando com a amostra exposta sob as mesmas condições, mas sem proteção (LIT), conclui-se que a graxa de silicone protegeu a borracha natural da degradação por ozônio. As fissuras formadas são em menor número e em menor profundidade.

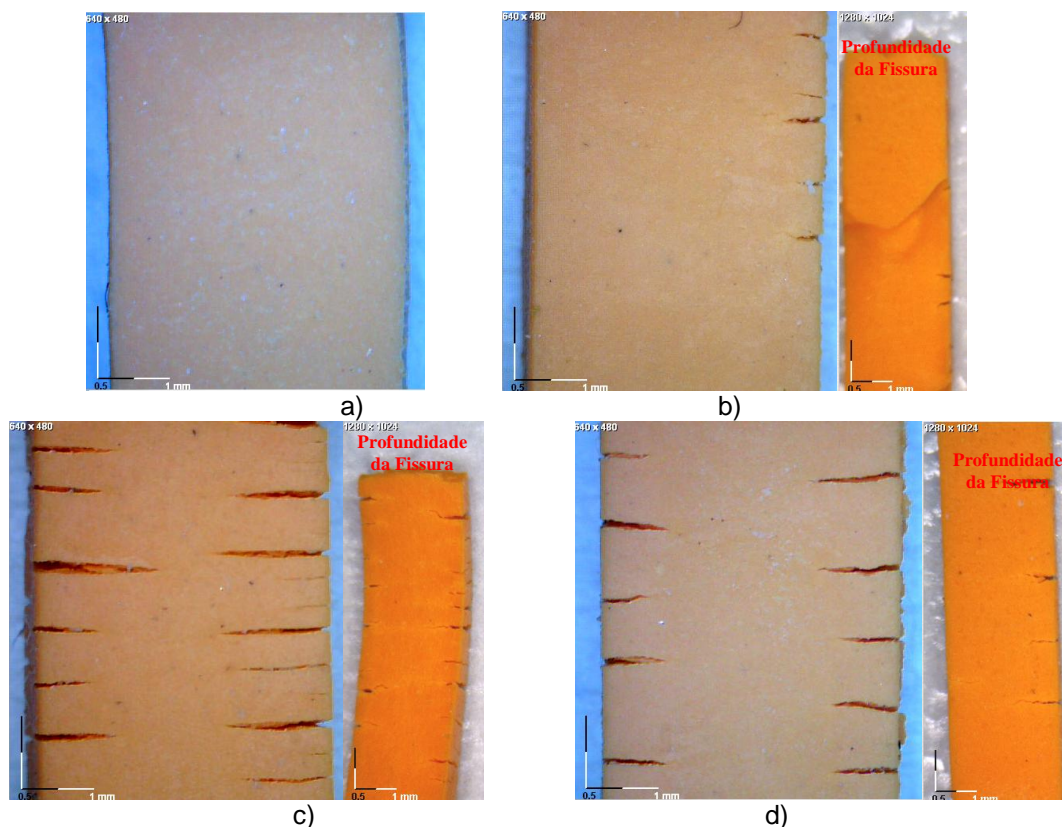


Figura 28 – Microscopia óptica das amostras: a) LIN, b) LIPT15, c) LIPT30 e d) LIPT45

O material comercial LU também foi avaliado com microscopia óptica e as imagens obtidas podem ser observadas na Figura 29. Para 15 minutos de exposição, a penetração das fissuras é muito pequena, comparado com LIT e LIPT. Com o aumento da exposição ao ozônio, a penetração aumenta pouco, mas a propagação das fissuras é localizada superficialmente.

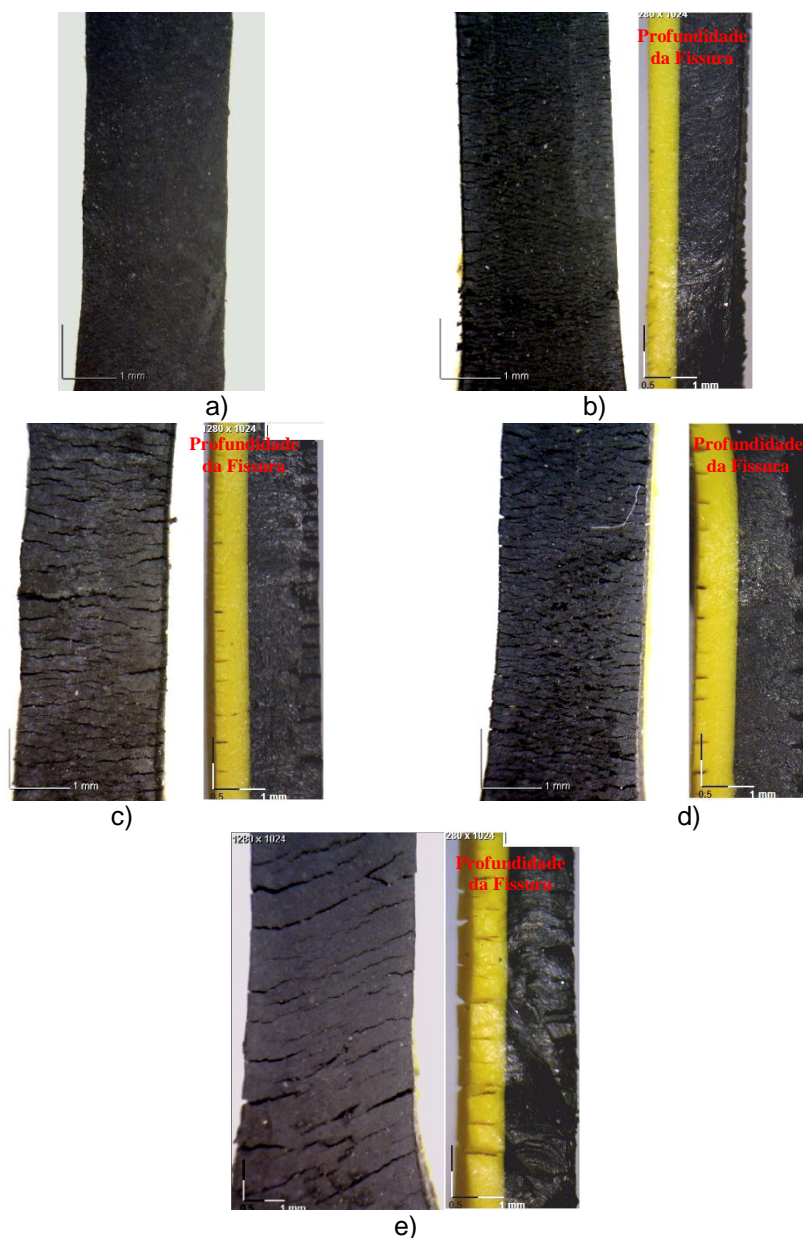


Figura 29 – Microscopia óptica das amostras: a) LUN, b) LUT15, c) LUT30, d) LUT45 e e) LUT90.

As imagens obtidas para as amostras de MG estão na Figura 30. Em 15 minutos de exposição MG apresenta grande número de fissuras em sua superfície e penetração superior à LUT, mas inferior à LIT e LIPT. Aumentando o tempo de exposição, as fissuras se tornam cada vez maiores e profundas.

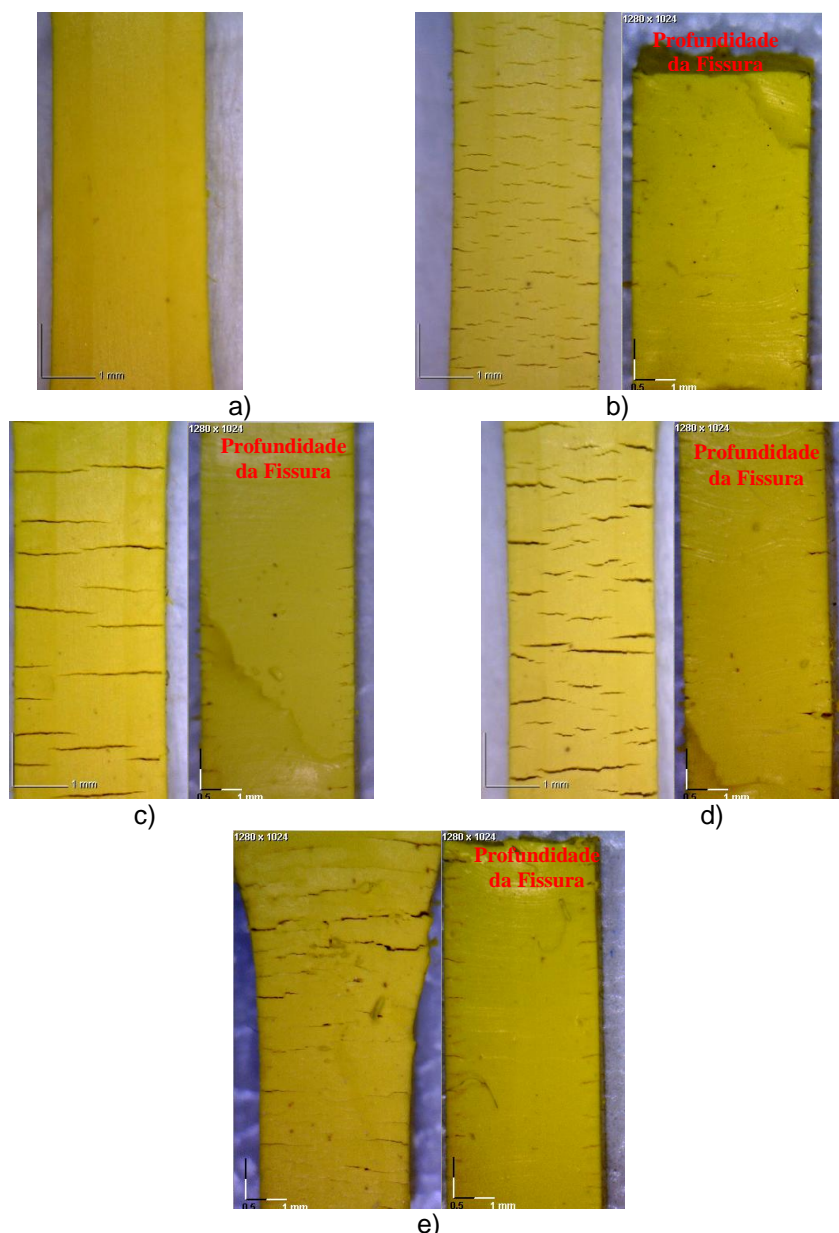


Figura 30 – Microscopia óptica das amostras: a) MGN, b) MGT15, c) MGT30, d) MGT45 e e) MGT90.

Para comparar a profundidade de penetração das fissuras dos elastômeros estudados, foi construído um gráfico da profundidade de penetração das fissuras em relação ao tempo de exposição, como pode ser observado na Figura 31. Observa-se que o material LIT apresenta fissuras mais profundas que as demais amostras, seguido por LIPT e MGT. A amostra LUT, aparentemente, apresenta maior resistência ao ozônio, devido à menor penetração das fissuras. A linha que liga os pontos é guia para os olhos.

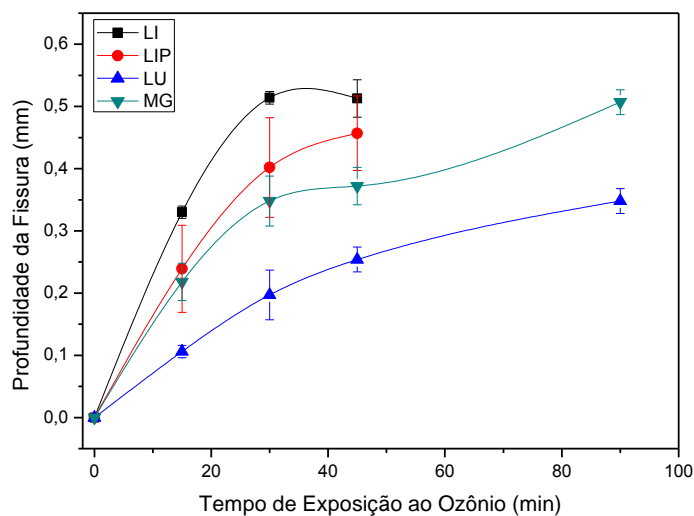


Figura 31 - Profundidade das fissuras em função do tempo de exposição ao ozônio.

5.6 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

Na Figura 32 estão as imagens de MEV das amostras LI expostas sem deformação mecânica. Na microscopia óptica, não foram observadas alterações como a presença de fissuras e/ou mudança de coloração. No entanto, quando analisadas no MEV, são observadas microfissuras em sua superfície e a exudação de cristais. Através do espectro de EDS, como mostrado na Figura 33, foi comprovado que os cristais são do elemento enxofre, que foi usado na vulcanização do material e provavelmente, está migrando para superfície devido ao excesso que foi incorporado e não reagiu na preparação do equipamento.

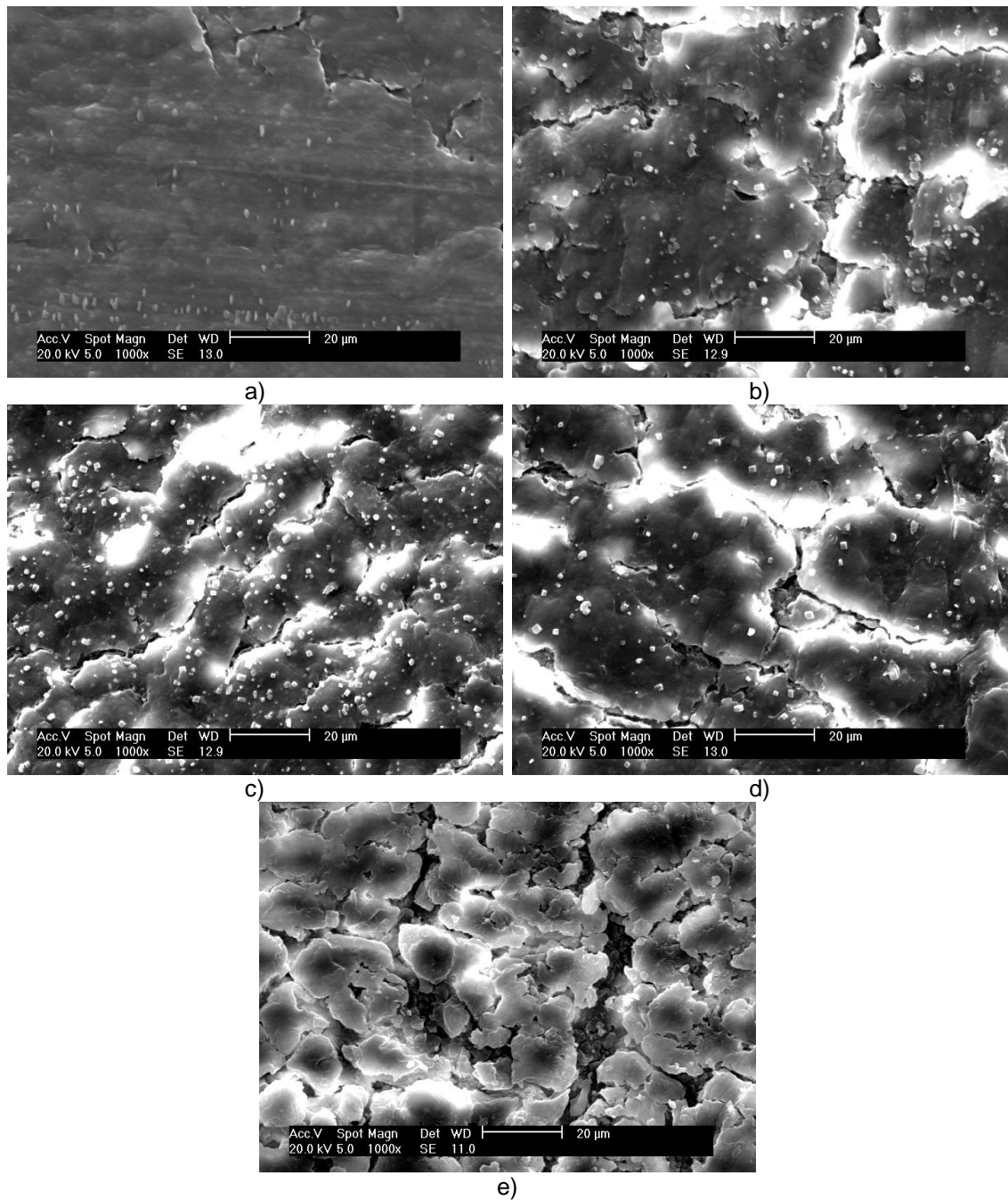


Figura 32 - MEV das amostras a) LIN, b) LI30, c) LI90, d) LI120 e e) LI240.

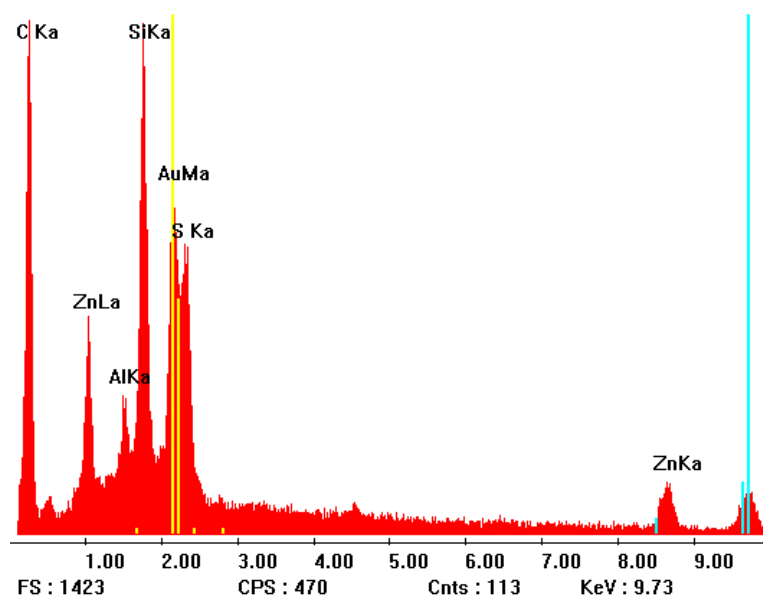


Figura 33 - Espectro de EDS da amostra LI.

Na Figura 34 está a imagem de uma fissura macroscópica da amostra LI exposta sob deformação mecânica por 45 minutos ao ozônio (LIT45). Nota-se que as fissuras formadas são do tipo frágil, pois a propagação das fissuras está próxima de ser perpendicular à direção da força aplicada [54].

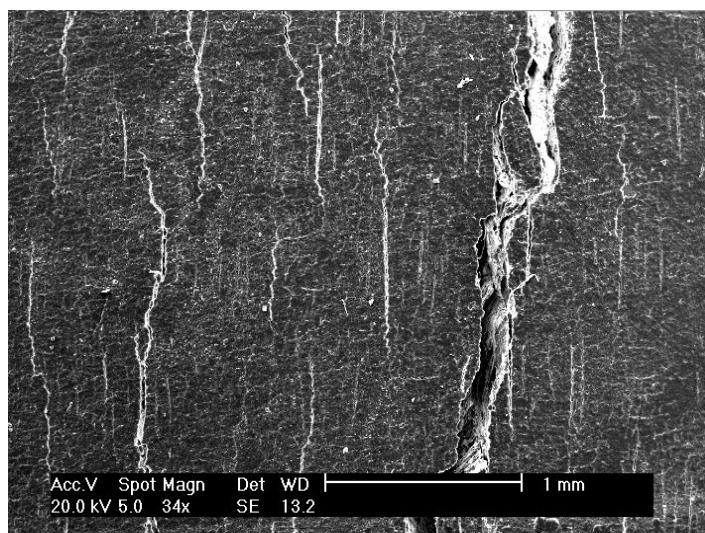


Figura 34 - MEV da amostra LIT45 sobre uma fissura macroscópica.

As imagens de MEV das amostras de borracha natural foram realizadas em regiões distantes das fissuras macroscópicas, a fim de identificar mudanças na superfície da amostra.

Na Figura 35 estão as imagens de MEV para as amostras LI expostas sob deformação mecânica. Como na amostra não tensionada foram observadas microfissuras e a exudação de cristais de enxofre, confirmadas pelo EDS.

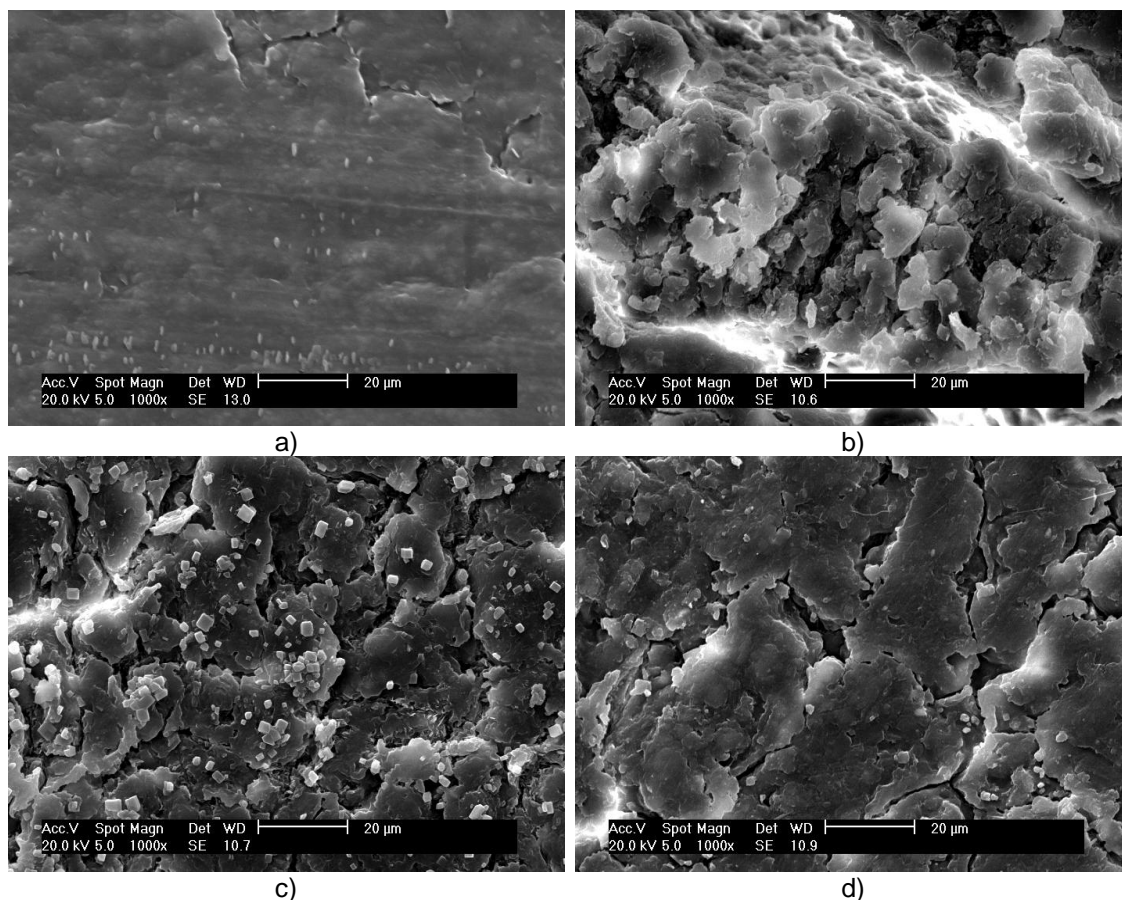


Figura 35 - MEV das amostras a) LIN, b) LIT15, c) LIT30 e d) LIT45.

As imagens de MEV obtidas para as amostras expostas ao ozônio protegidas com graxa sem tensão mecânica (LIP) podem ser observadas na Figura 36. Não foram observadas microfissuras e/ou exudação de enxofre, no entanto houve um aumento da rugosidade que pode ser devido à interação dos componentes da graxa com o material e/ou da reação com o ozônio.

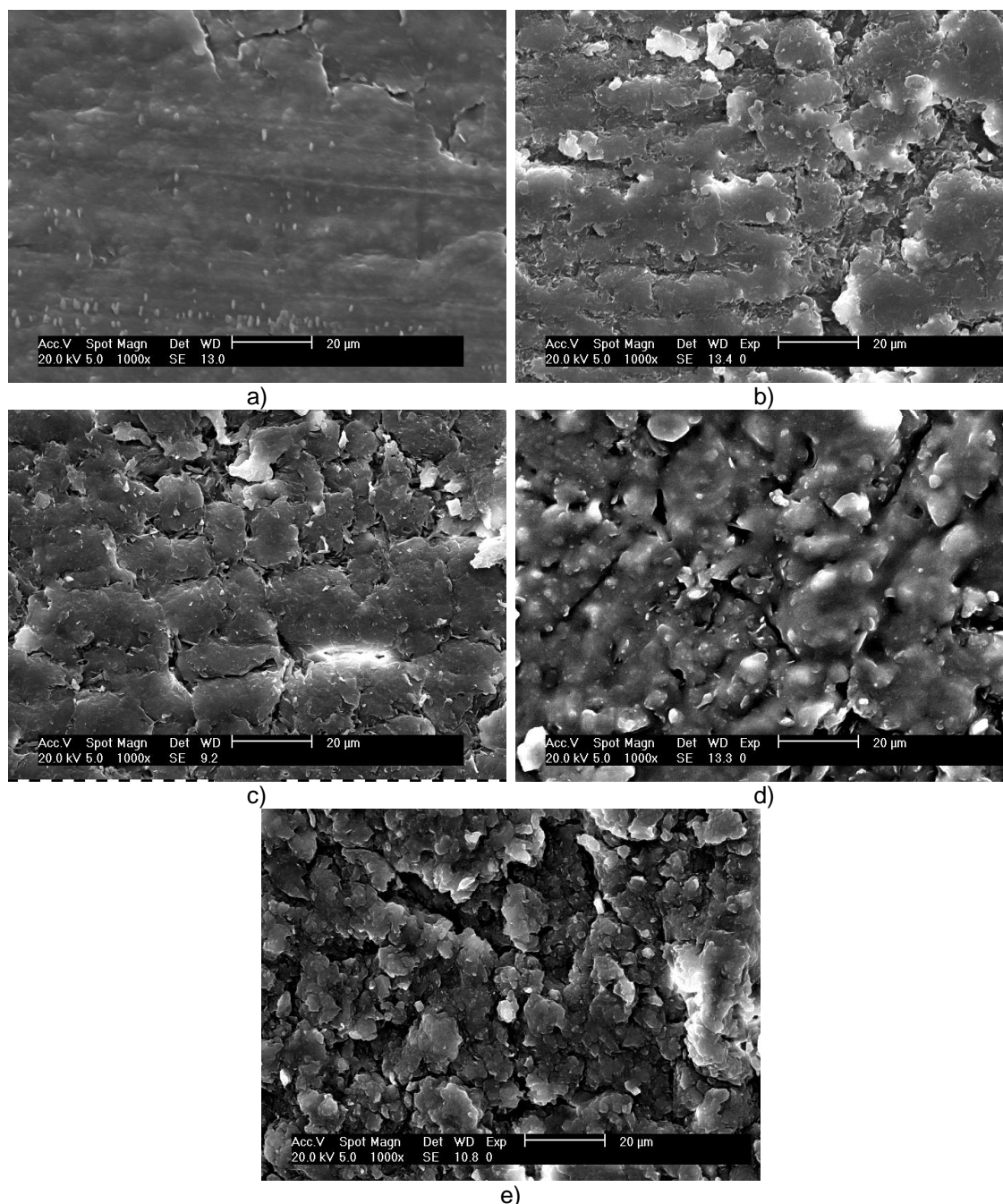


Figura 36 - MEV das amostras a) LIN, b) LIP30, c) LIP90, d) LIP120 e e) LIP240.

As imagens obtidas para LIP sob 10% de deformação mecânica, em regiões sem fissura macroscópicas, podem ser observadas na Figura 37. Nota-se que também há alteração da rugosidade, sem a presença de microfissuras.

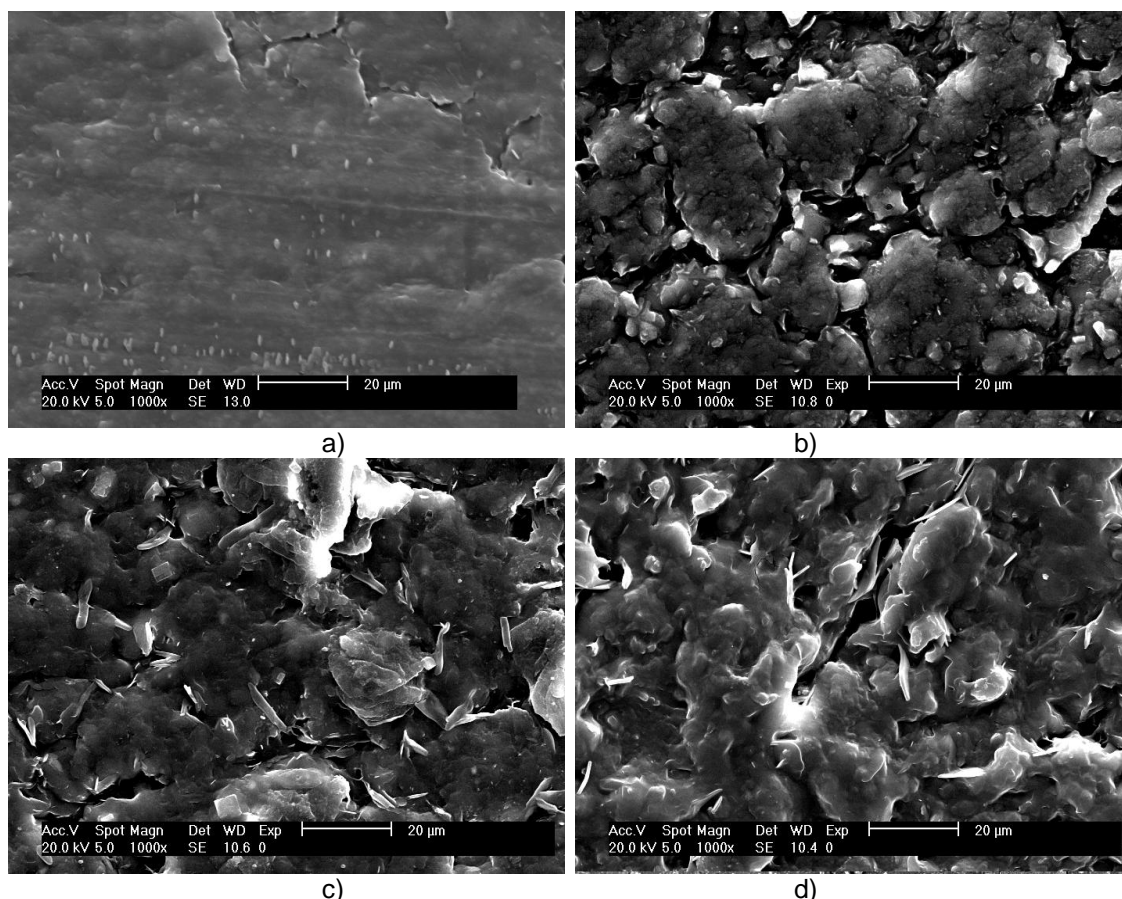


Figura 37 - MEV das amostras a) LIN, b) LITP15, c) LITP30 e d) LITP45.

Na Figura 38 estão apresentadas as imagens obtidas para o material LU envelhecido sem deformação mecânica. Nota-se que a amostra nova apresentou rugosidade, provavelmente, devido à halogenação, que é realizada para tornar a luva mais agradável ao toque [1]. A halogenação foi comprovada através do espectro de EDS, como mostra a Figura 39 a), pela presença do elemento cloro. O material que foi exposto ao O_3 apresentou remoção da camada halogenada, comprovada pela redução da intensidade do pico do elemento cloro no espectro de EDS mostrado na Figura 39 b), e com 240 minutos uma nova camada começa a ser removida.

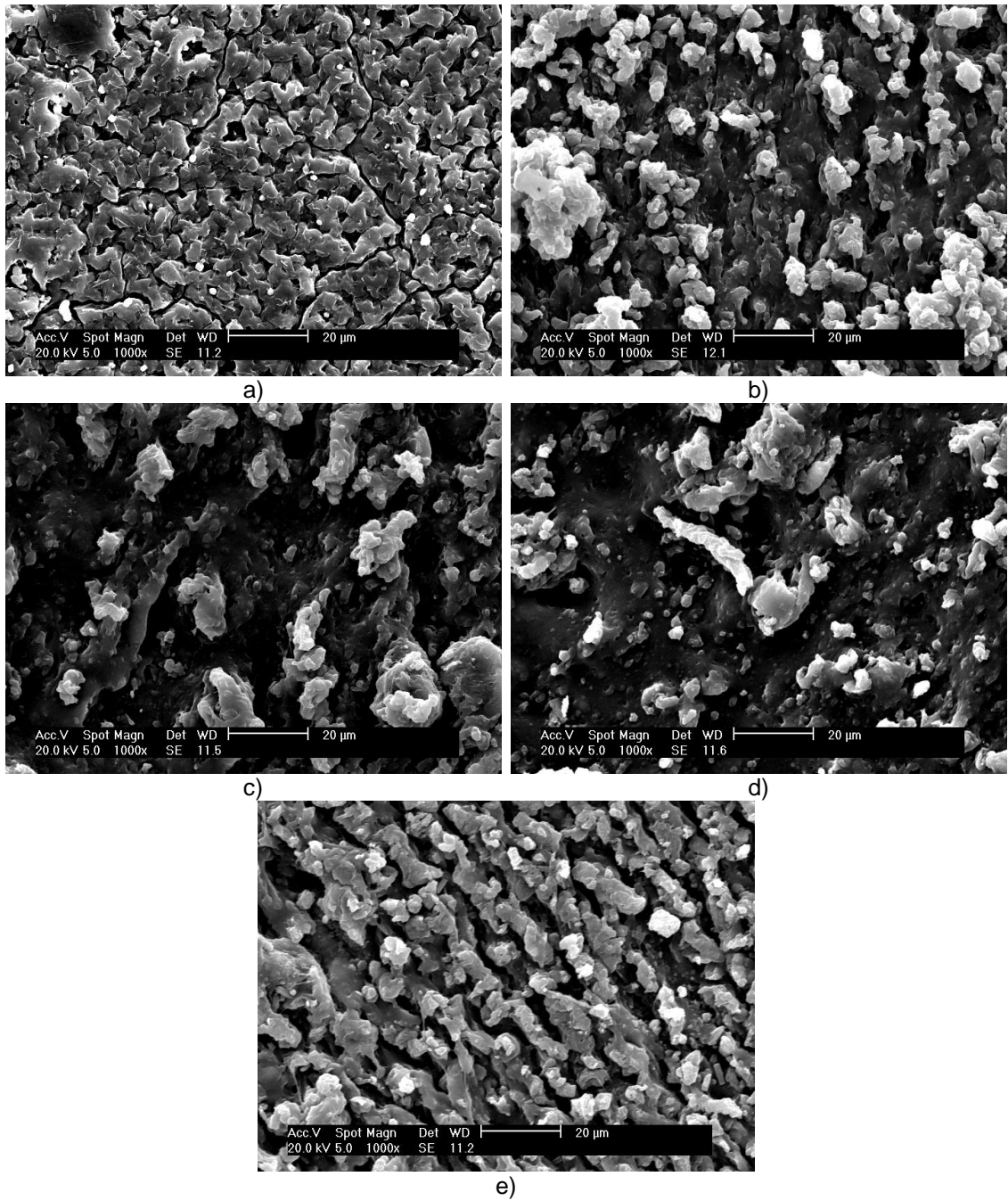
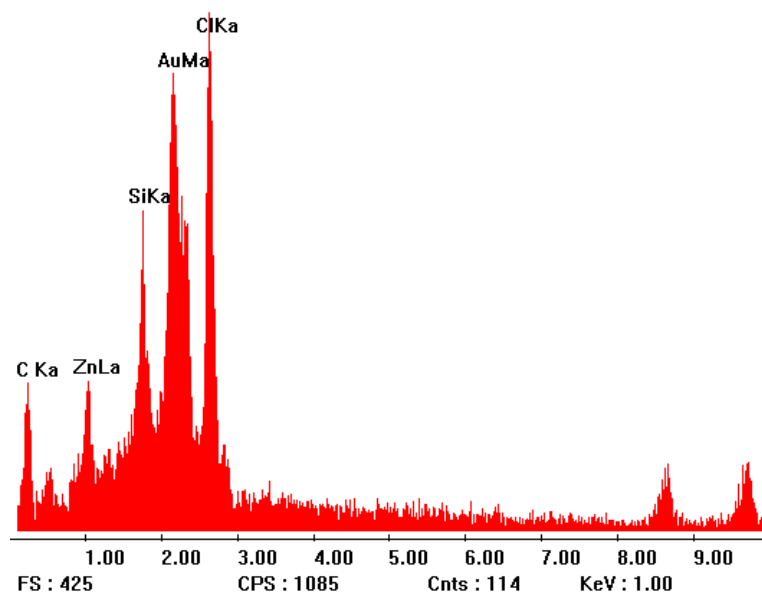
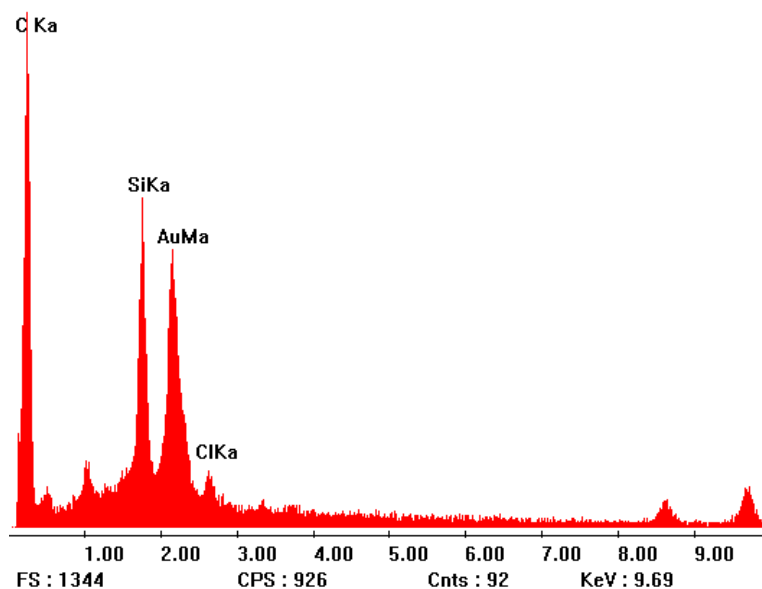


Figura 38 - MEV das amostras a) LUN, b) LU30, c) LU90, d) LU120 e e) LU240.



a)



b)

Figura 39 – Espectro de EDS do material a) LUN e b) LU240.

Na Figura 40 estão as imagens das amostras LU expostas ao ozônio sob esforço mecânico. As imagens apresentadas foram obtidas em regiões que não apresentavam fissuras macroscópicas. Observou-se pouca alteração com a exposição ao ozônio.

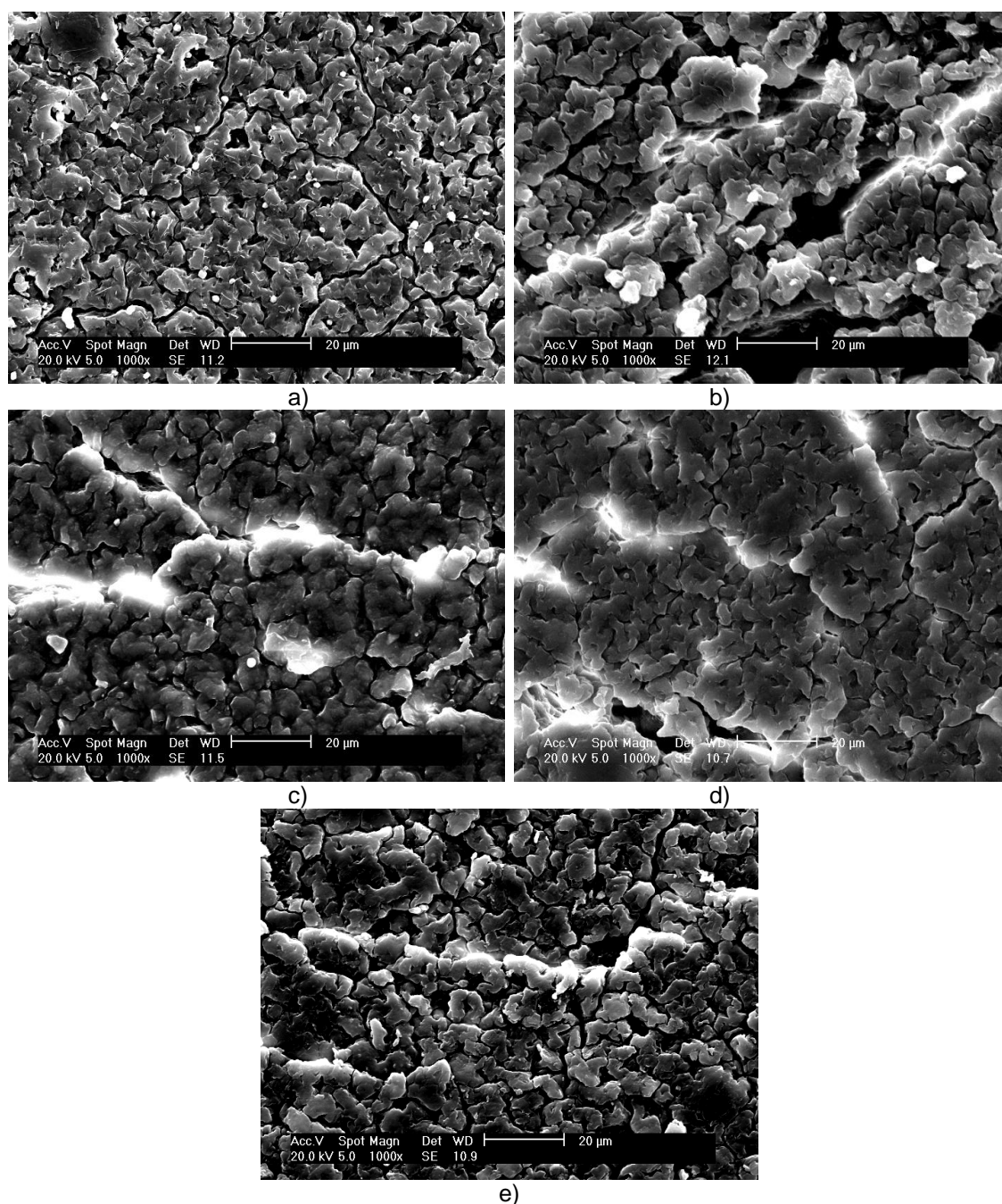


Figura 40 - MEV das amostras a) LUN, b) LUT15, c) LUT30, d) LUT45 e d) LUT90.

Na Figura 41 estão as imagens feitas para as amostras submetidas sem deformação mecânica. O material também é halogenado, como pode ser observado no espectro de EDS, mostrado na Figura 42, e a superfície apresenta fissuras, provavelmente oriundas desse processo. A quantidade das fissuras nas amostras

após a exposição ao ozônio não é alterada significativamente, observando-se apenas uma mudança topográfica do material.

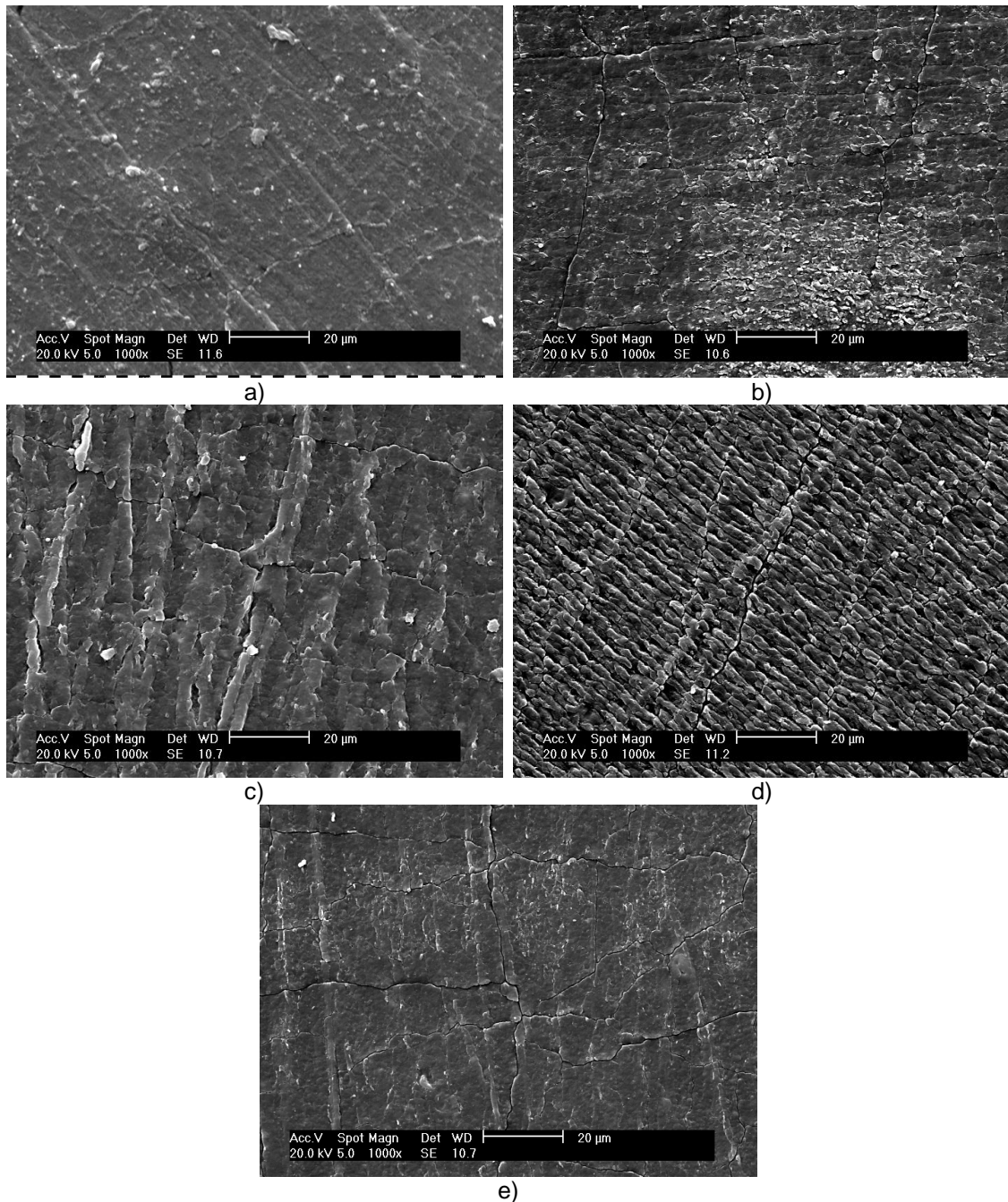


Figura 41 - MEV das amostras a) MGN, b) MG30, c) MG90, d) MG120 e e) MG240.

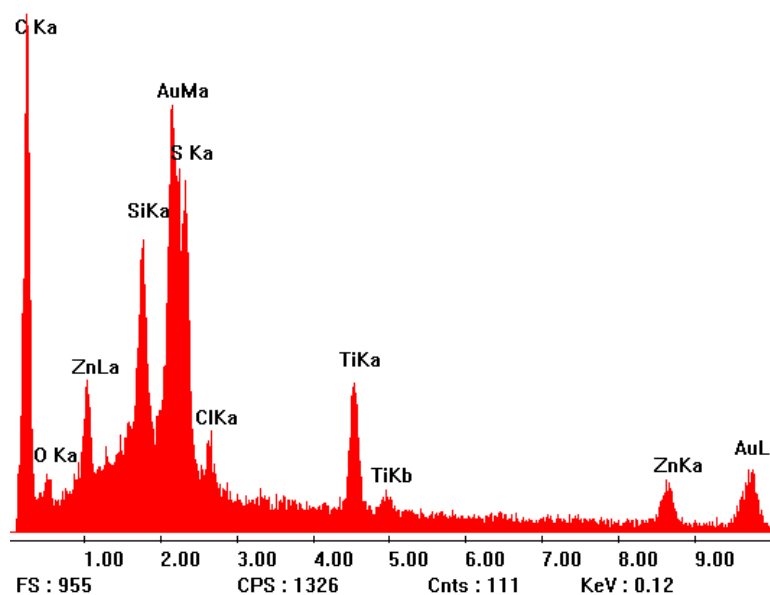


Figura 42 - Espectro de EDS do material MG.

Sob tensão mecânica, MG foi avaliada pelo MEV e as imagens estão na Figura 43. As imagens foram obtidas em regiões distantes das macrofissuras. Da mesma forma que a amostra não tensionada pouca alteração com o tempo de exposição ao ozônio foi observada.

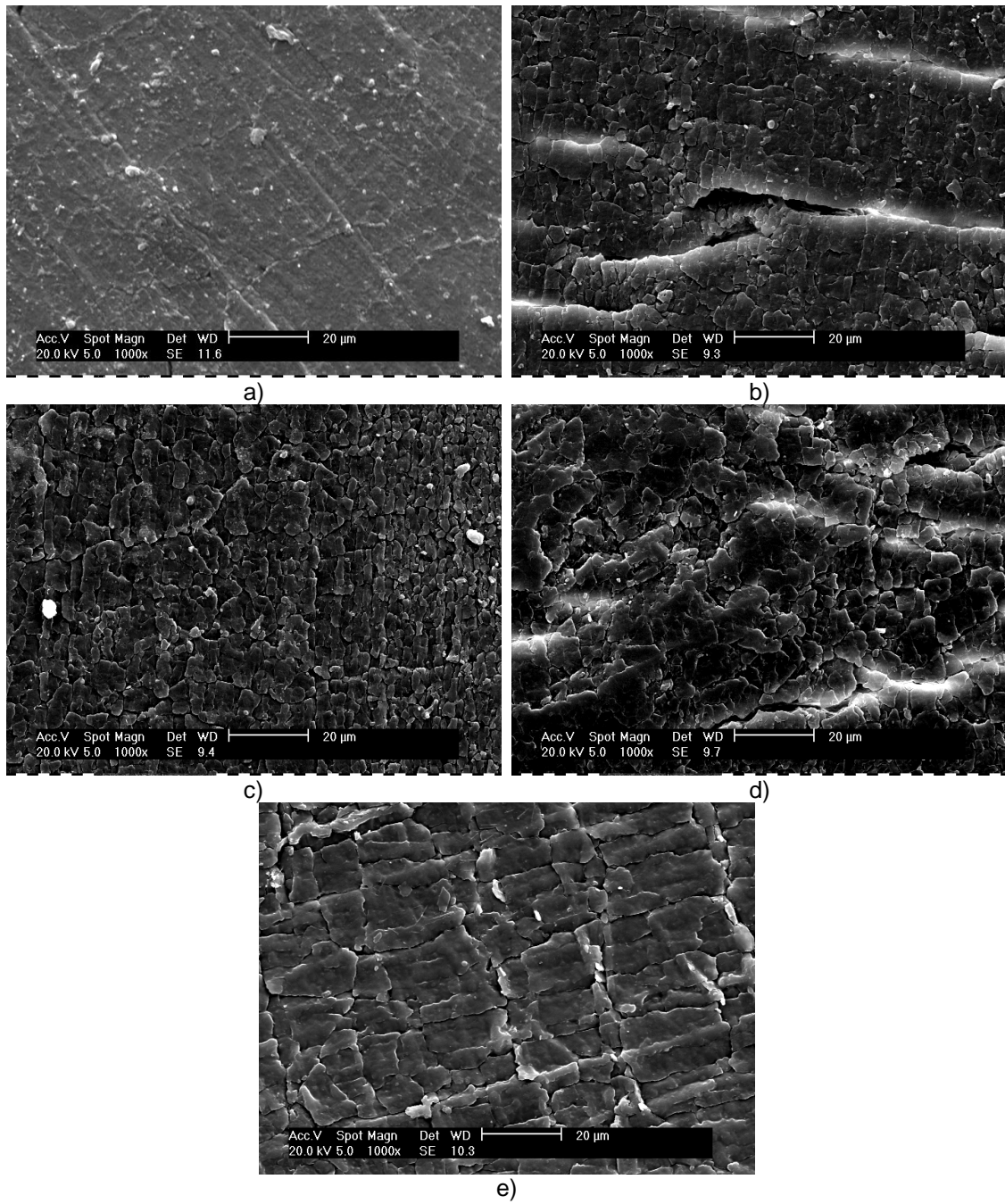


Figura 43 - MEV das amostras a) MGN, b) MGT15, c) MGT30, d) MGT45 e e) MGT90.

5.7 ENSAIO DE TRAÇÃO À RUPTURA

Na Figura 44 estão apresentados os comportamentos do alongamento e da tensão máxima em relação ao tempo de exposição ao ozônio para as amostras LI. Observa-se que as amostras expostas sem tensão apresentaram variações não significativas nos valores de alongamento, indicando que as alterações observadas nas imagens de MEV são apenas superficiais, não interferindo nas propriedades mecânicas.

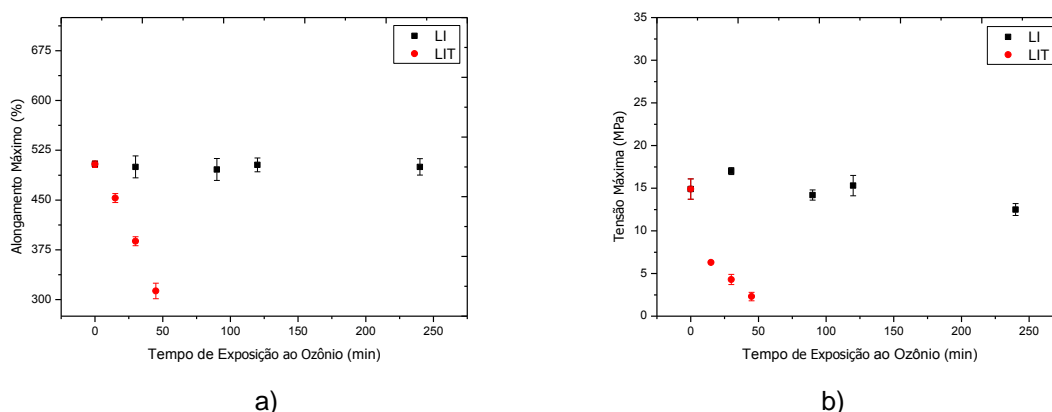


Figura 44 – Variação das propriedades mecânicas em função do tempo de exposição ao ozônio para a amostra LI: a) Alongamento Máximo; b) tensão máxima.

As curvas de alongamento máximo e tensão máxima em relação ao tempo de exposição ao ozônio para as amostras LIP estão apresentadas na Figura 45. As amostras expostas com proteção de graxa de silicone (LIP) apresentaram pequenas variações que podem ser causadas pela adsorção de componentes da graxa de silicone. Quando expostas sob deformação mecânica de 10%, o material sem proteção superficial perde rapidamente a propriedade de alongamento. Nas amostras com proteção superficial ocorre maior redução no alongamento no tempo 15 minutos, depois a variação é menor. Este resultado mostra que a proteção com graxa de silicone não foi muito efetiva, pois ainda assim permitiu a formação de fissuras no material sob deformação. Isso pode ser devido à permeação do ozônio na graxa de silicone, ou ainda ao fato de que não foi possível proteger toda a área do material devido à deformação aplicada.

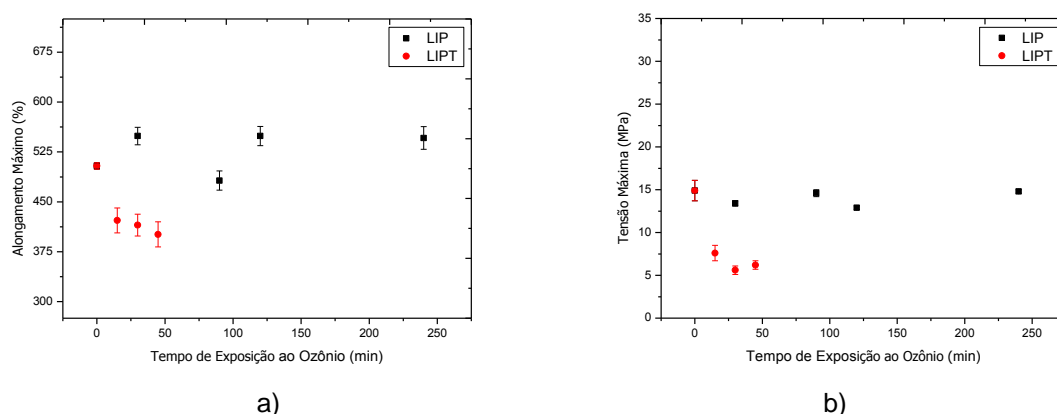


Figura 45 – Variação das propriedades mecânicas em função do tempo de exposição ao ozônio para a amostra LIP: a) Alongamento Máximo; b) tensão máxima.

Na Figura 46 estão as curvas de alongamento máximo e da tensão máxima em relação ao tempo de exposição ao ozônio para o material LU. Nota-se que, até 90 minutos de exposição, o material exposto sem deformação mecânica apresenta aumento nas propriedades avaliadas e, em seguida, esses valores decaem. Esse aumento pode ser justificado através das imagens de microscopia eletrônica de varredura, como mostra a Figura 38, pois a amostra nova apresenta a superfície fissurada em função da halogenação e, com a exposição ao ozônio, há a remoção da camada fissurada, produzindo um efeito de “polimento”, melhorando as propriedades mecânicas do material, que depois volta a apresentar fissuras devido à ação do ozônio.

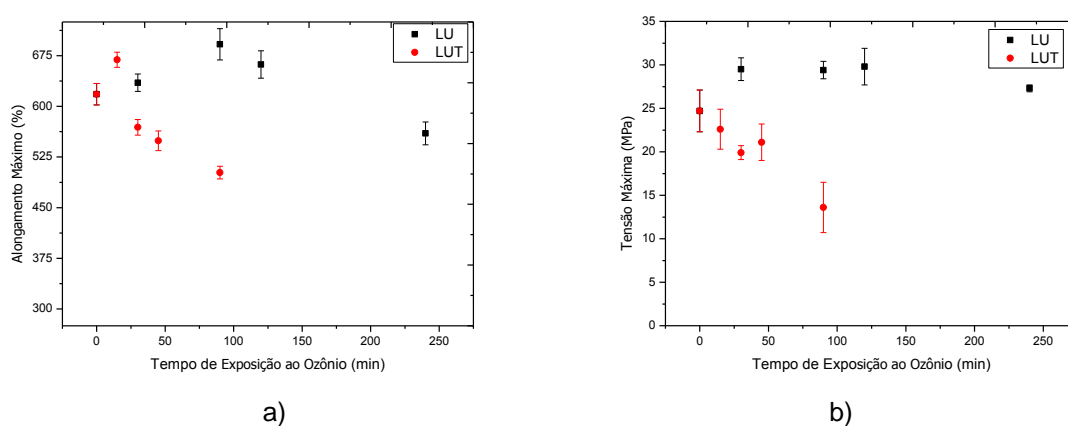


Figura 46 – Variação das propriedades mecânicas em função tempo de exposição ao ozônio para a amostra LU: a) Alongamento Máximo; b) tensão máxima.

As propriedades de alongamento e tensão máximas foram avaliadas para o equipamento MG e podem ser observadas na Figura 47. Observa-se que os materiais condicionados ao ozônio sem deformação mecânica não apresentaram alterações significativas em relação à amostra nova, o que indica que o material, nas condições ensaiadas, não é suscetível à degradação por ozônio.

Quando condicionadas sob deformação mecânica, há uma redução maior das propriedades para os 15 primeiros minutos de exposição, com pequenas variações para os intervalos de tempo seguintes.

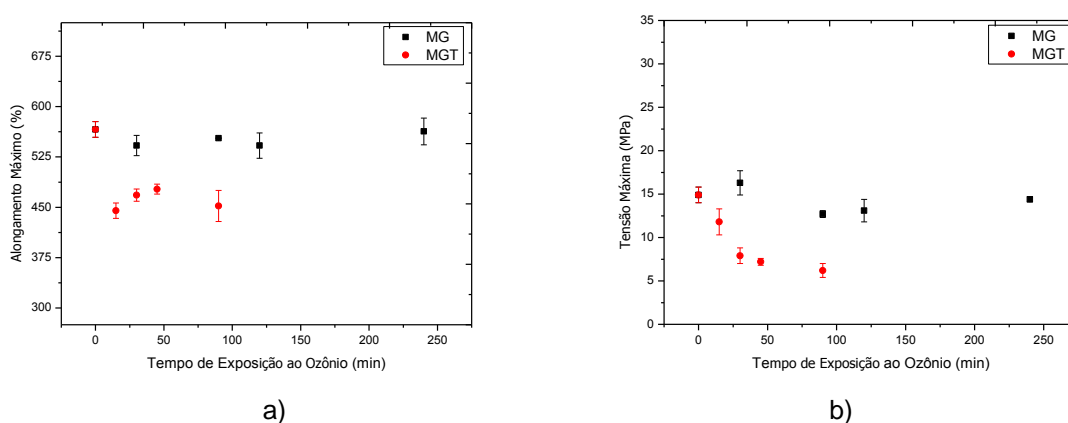


Figura 47 – Variação das propriedades mecânicas em função do tempo de exposição ao ozônio para a amostra MG: a) Alongamento Máximo; b) tensão máxima.

Para avaliar o efeito da profundidade das fissuras nas propriedades mecânicas foram feitas representações gráficas do alongamento e da tensão máxima em função da profundidade de penetração das fissuras e os mesmos estão apresentados na Figura 48. Nota-se a resistência mecânica apresenta relação inversa à profundidade das fissuras. O material LI apresentou fissuras mais profundas e maior redução no alongamento e tensão máxima. A linha que liga os pontos no gráfico é guia para os olhos.

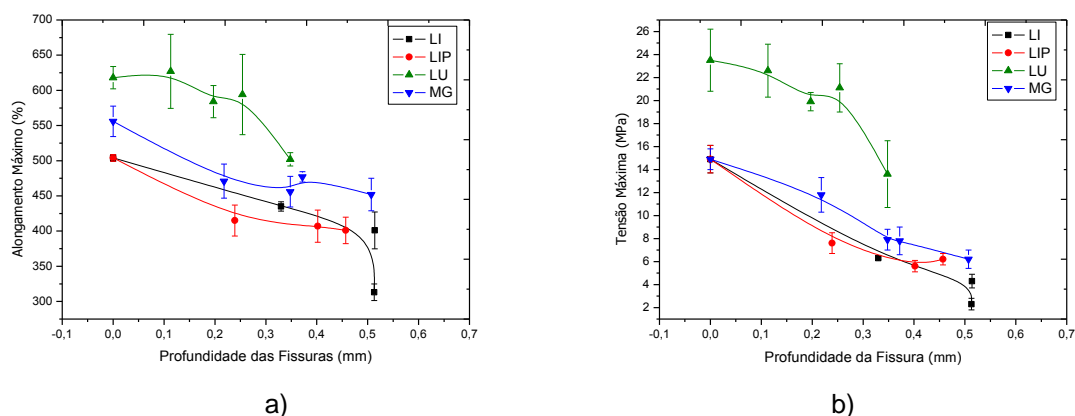


Figura 48 – Variação das propriedades mecânicas em função do tempo de exposição ao ozônio para as amostras LI, LU e MG: a) Alongamento Máximo; b) tensão máxima.

Com os resultados obtidos foi possível constatar que mesmo em concentrações altas de ozônio a degradação é superficial. As amostras sem tensão mecânica aplicada, não apresentaram alterações significativas nas propriedades mecânicas, possivelmente porque a difusão do ozônio para o interior da amostra é pequena [17,67]. Quando a amostra está tensionada, a difusão do ozônio aumenta, provocando rápido aparecimento de fissuras macroscópicas e variação nas propriedades mecânicas.

A variação na permeabilidade pode ser ocasionada por: método de vulcanização das borrachas, segundo a literatura ocorre maior permeação de gases para compostos vulcanizados por enxofre, quando comparado aos vulcanizados por peróxido; menor densidade de ligações entrecruzadas [67] e pela compatibilidade da carga com a matriz polimérica [18].

O que pode justificar o fato da amostra LI ter apresentado o pior desempenho, apesar de possuir maior densidade de ligações cruzadas, é o fato de ser vulcanizada por enxofre e possui maior quantidade de carga inorgânica, o que pode diminuir a compatibilidade entre o polímero e a matriz polimérica, aumentando a difusão do ozônio.

Em baixas concentrações de ozônio, como encontrado na literatura [8-11, 13,14], os efeitos do ozônio sobre a borracha natural demoram horas e até dias para serem observados, enquanto que na concentração utilizada neste trabalho em poucos minutos foram observadas alterações significativas.

As amostras de polietileno foram submetidas ao ensaio de tração e os resultados podem ser observados na Figura 49. As variações apresentadas pelas propriedades mecânicas analisadas estão dentro do erro do ensaio, verificando que o polietileno não é suscetível à degradação por ozônio, como encontrado em literatura [32].

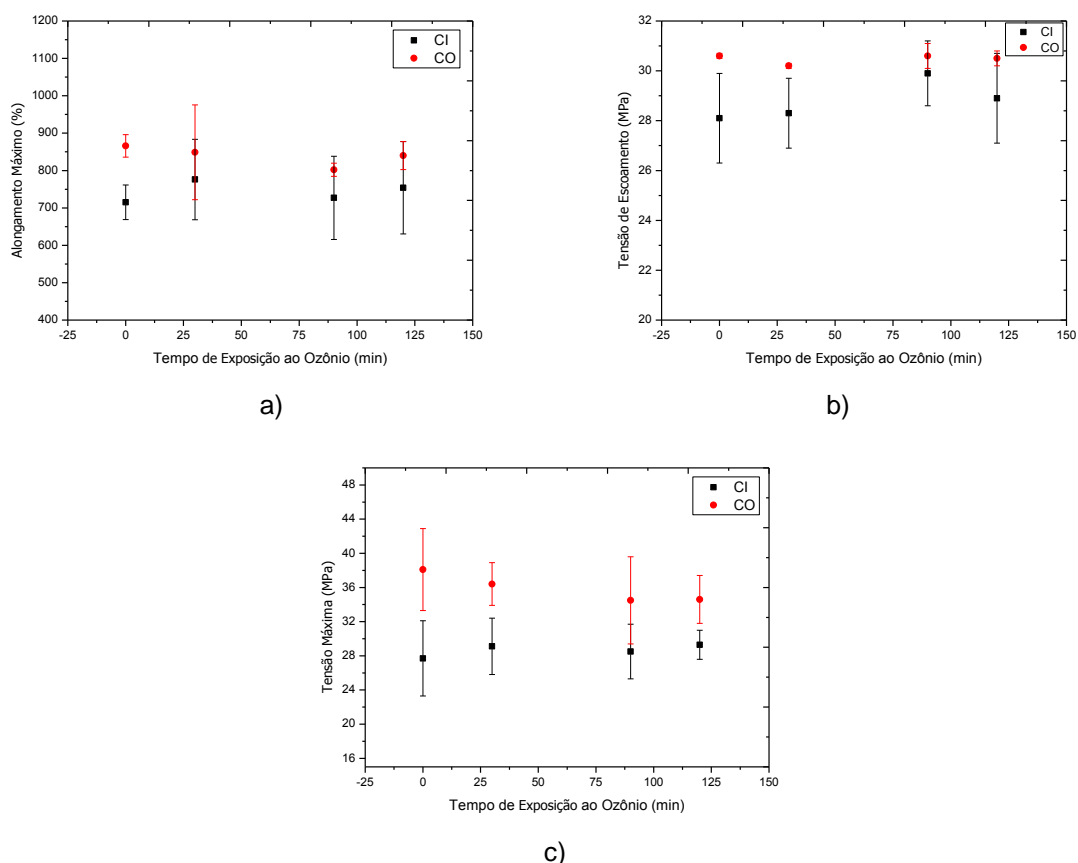


Figura 49 – Variação das propriedades mecânicas em função do tempo de exposição ao ozônio para as amostras CI e CO: a) Alongamento Máximo; b) tensão máxima.

5.8 RESISTÊNCIA ELÉTRICA SUPERFICIAL E VOLUMÉTRICA

O ensaio de resistência superficial e volumétrica foi realizado para o material obtido dos equipamentos LI e CI. O equipamento LI foi escolhido por ser o

mais afetado pelo ozônio nos ensaios mecânicos e o equipamento CI foi escolhido por apresentar os menores valores das propriedades mecânicas avaliadas.

Nas amostras LI sob deformação mecânica, a deformação de 5% foi utilizada porque não era desejada a inviabilização dos ensaios elétricos antes de 240 minutos de exposição. Em envelhecimentos dos corpos de prova para os ensaios mecânicos, as amostras desse material romperam dentro da câmara de ozônio para 5% de deformação em intervalos de tempo superiores a 90 minutos. Isso não ocorreu com as amostras dos ensaios elétricos porque a superfície de contato com o ozônio é menor, comparada aos corpos de prova do ensaio mecânico.

Na Figura 50 estão os valores obtidos para a resistência superficial e na Figura 51 os valores para a resistência volumétrica, obtidos pelo ajuste ao modelo logístico quando o tempo tende ao infinito, para as amostras LI com e sem deformação mecânica aplicada durante a exposição ao ozônio. A linha que liga os pontos no gráfico é guia para os olhos.

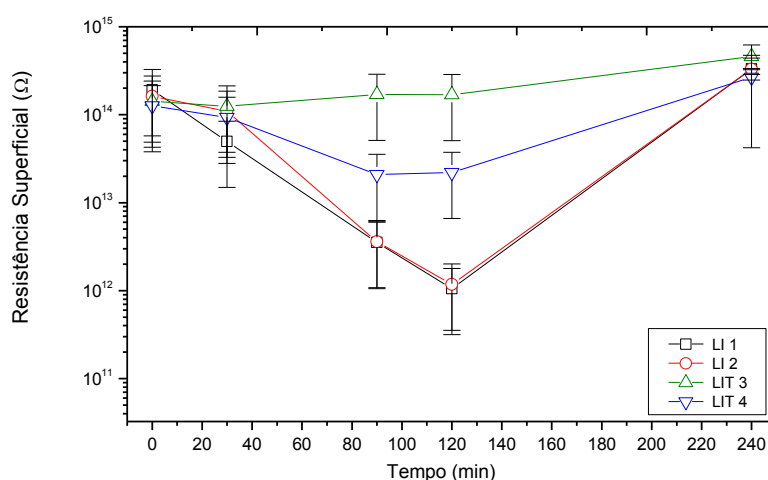


Figura 50 - Resistência Superficial em função do tempo de exposição ao ozônio para as amostras LI.

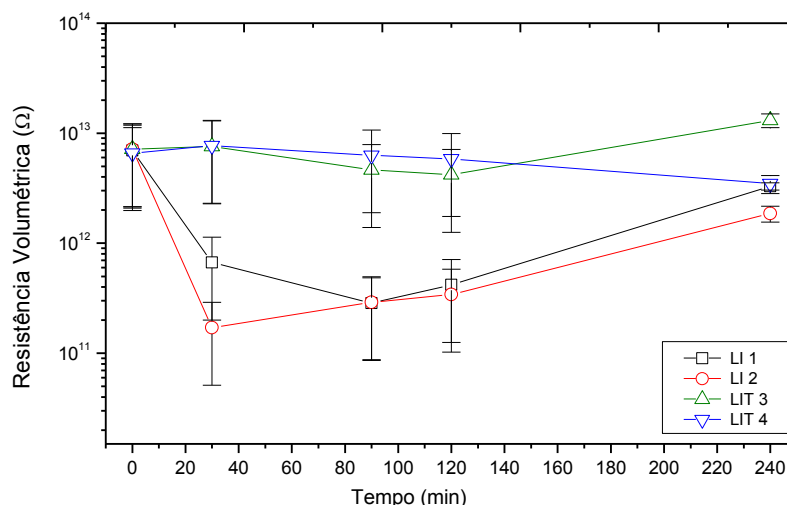


Figura 51 - Resistência Volumétrica em função do tempo de exposição ao ozônio para as amostras LI.

Analisando a Figura 50 e a Figura 51, nota-se que, até 120 minutos de exposição, os valores de resistência elétrica obtidos para as amostras expostas ao ozônio sem deformação mecânica mostram uma tendência à redução do valor inicial da propriedade. Isso pode ser devido possivelmente à formação de produtos polares pela ação do ozônio na borracha natural, que a está deixando mais condutora. Após 120 minutos observa-se uma tendência ao aumento da resistência elétrica que pode ser devido à formação de fissuras mais profundas que as formadas até 120 minutos e a um aumento na concentração do ozonídeos, resultado da quebra das duplas ligações entre os carbonos da cadeia principal do polímero. As fissuras possivelmente estão aumentando a distância entre os eletrodos, pois os portadores de carga devem contornar as fissuras para ir de um eletrodo ao outro. Os ozonídeos atuam como *traps*, capturando os portadores de carga, elevando a resistência elétrica [68].

As amostras sob deformação mecânica já apresentam fissuras maiores e profundas, como pode ser visto na Figura 27 e Figura 35, aumentando a distância que os portadores de carga devem percorrer entre um eletrodo e outro, não alterando consideravelmente a resistência elétrica.

É importante observar que a medida de resistência elétrica neste caso não está associada diretamente à suportabilidade elétrica ou rigidez dielétrica. Estas amostras se fossem testadas em tensões mais elevadas, em função das fissuras, suportariam tensões elétricas menores devido à intensificação do campo elétrico nos pontos de fissuras e perfurariam, pois há uma diminuição na espessura do dielétrico. Por esse motivo os materiais fissurados são descartados.

Em condições de contaminação da superfície e presença de umidade ambiente, pode ocorrer uma redução no valor da resistência elétrica. Deve-se ressaltar que os ensaios foram realizados em vácuo de 1/5 de atmosfera para se obter um padrão de umidade no ensaio e avaliar a degradação do material sem interferências externas.

Os resultados da resistência elétrica superficial e volumétrica para o material CI podem ser observados na Figura 52 e Figura 53, respectivamente. A linha que liga os pontos no gráfico é guia para os olhos.

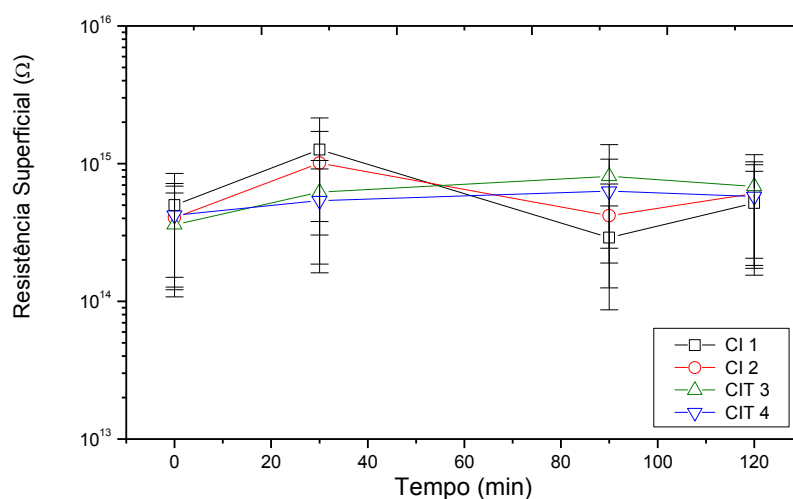


Figura 52 - Resistência Superficial em função do tempo de exposição ao ozônio para as amostras CI.

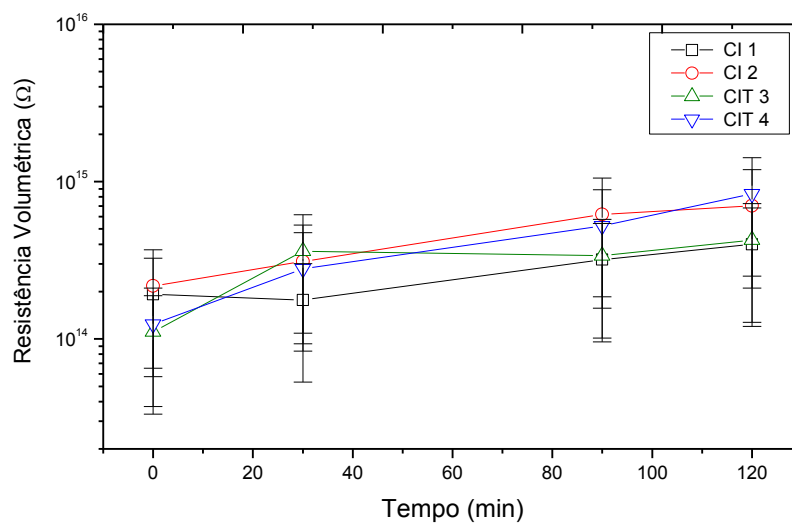


Figura 53 - Resistência Volumétrica em função do tempo de exposição ao ozônio para as amostras CI.

Mesmo sob esforço mecânico, as amostras CI não apresentam variações significativas dos seus valores de resistência elétrica superficial e volumétrica, comprovando que o polietileno não é susceptível à degradação por ozônio [32].

6 CONCLUSÃO

Pelos ensaios de caracterização, notou-se que as amostras de polietileno retiradas dos equipamentos de manutenção de linha viva são muito semelhantes no que diz respeito à quantidade de material polimérico e cargas inorgânicas, enquanto que as de elastômero apresentaram diferenças em suas formulações, como temperatura de transição vítrea, concentração de material orgânico e inorgânico e densidade de ligações cruzadas.

Para as amostras condicionadas em ozônio nas concentrações geradas durante os ensaios elétricos conclui-se que:

- as amostras de polietileno não foram susceptíveis, pois não apresentaram variações significativas nas propriedades mecânicas, resistência elétrica ou alterações de aparência;
- os elastômeros, quando submetidos ao ozônio sem deformação mecânica, não apresentaram alterações significativas nas propriedades mecânicas, no entanto sua propriedade de resistência elétrica e a topografia foram afetadas;
- quando expostos sob deformação mecânica, os materiais elastoméricos apresentaram rápido aparecimento de fissuras e redução nas propriedades mecânicas, mas a propriedade elétrica avaliada não foi afetada significativamente;
- a proteção com graxa de silicone não se mostrou eficiente, pois ocorreu surgimento de fissuras e redução nas propriedades mecânicas nas amostras sob deformação mecânica;
- o aumento da resistência elétrica nas amostras de borracha natural (LI) pode ser explicado pelo aumento da distância entre eletrodos ocasionado pela presença de fissuras e pela presença dos ozonídeos, os quais capturam portadores de carga do material.

Como as ferramentas de manutenção de linha viva, ficam submetidas a altas concentrações de ozônio e tensão mecânica, durante os ensaios periódicos, torna-se necessário repensar o arranjo, de forma a diminuir os níveis de ozônio gerados, ou diminuir o tempo de ensaio desses equipamentos, ou ainda proteger a superfície, de forma a prolongar a vida útil das ferramentas.

7 TRABALHOS FUTUROS

1. Para diferentes profundidades de penetração das fissuras e determinando o Módulo de Young, estimar a tensão mínima necessária para a formação das fissuras.
2. Estudar o efeito do ozônio em altas concentrações com temperatura e umidade controladas.
3. Medir a nanodureza, visto que a degradação tem efeitos superficiais e a dureza Shore não é sensível a pequenas variações.
4. Obter formulações padrões para verificar o efeito da concentração de ozônio e difusão para diferentes graus de reticulação.
5. Estudar o efeito do ozônio nas formulações padrões com antiozonantes conhecidos.
6. Conhecer a formulação do polímero base para calcular a densidade de ligações cruzadas por meio de FTIR, NMR ou inchamento a fim de calcular o coeficiente de difusão do ozônio nos elastômeros estudados.
7. Investigar a relação do índice m do modelo logístico aplicado para se obter a resistência elétrica dos materiais com a degradação do material.
8. Medir a resistência elétrica dos elastômeros expostos ao ozônio na presença de contaminantes e umidade controlada a fim de observar o comportamento desta propriedade.
9. Estudar a eficiência de outros compostos para proteção da borracha natural da ação do ozônio.

10. Analisar a superfície da borracha natural por XPS/ESCA a fim de identificar os ozonídeos formados pela ação do ozônio na borracha natural.

8 REFERÊNCIAS

- [1] COPEL. **Manual de Instruções Técnicas Copel**. *Manutenção de Redes de Distribuição. Módulo: Procedimentos de Ensaios de Ferramentas e Equipamentos de Linha Viva*. 2006.
- [2] 60903, IEC. **Live Working - Gloves Insulating Material**. 2002.
- [3] KOLCIO, NESTOR E PESZLEN, RICHARD A. **Electrical Aspects of Testing Insulating Gloves**. *IEEE Transactions on Power Apparatus and Systems*, Vols. PAS-102, 7, pp. 2364-2368, 1983.
- [4] BROWN, R. P., BUTLER, T. E HAWLEY, S. W. **Ageing of Rubber**: Accelerated Weathering and Ozone Tests. s.l. : Rapra Technology Ltda, 2001.
- [5] ARAYAPRANEE, W. E REMPEL, GARRY L. **Morphology and Mechanical Properties of Natural Rubber and Styrene-Grafted Natural Rubber Latex Compounds**. *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 109, pp. 1395-1402, 2008.
- [6] ANDREWS, E. H. **Resistance to Ozone Cracking in Elastomer Blends**. *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 10, pp. 47-64, 1966.
- [7] FINDIK, F., YILMAZ, R. E KÖKSAL, T. **Investigation of Mechanical and Physical Properties of Several Industrial Rubbers**. *Materials and Design*, Vol. 25, pp. 269-276, 2004.
- [8] SULEKHA, P. B., JOSEPH, R. E GEORGE, K. E. **Studies on polyisobutylene bound paraphenyle diamine antioxidant in natural rubber**. *Polymer Degradation and Stability*, Vol. 63, pp. 225-230, 1999.
- [9] SIMMA, K., REMPEL, G. L. E PRASASSARAKICH, P. **Improving thermal and ozone stability of skim natural rubber by diimine reduction**. *Polymer Degradation and Stability*, Vol. 94, pp. 1914-1923, 2009.

- [10] KOWALSKI, EDEMIR L. **7º Relatório Mensal Programa P&D Copel Distribuição**. Projeto 2866-020/2006.
- [11] ALMADA, JORGE L R. **Ensaio para o C. Q. de compostos de borracha e artefatos**. São Bernardo do Campo : Component Treinamento Técnico, 2007.
- [12] TENÓRIO, IBERÊ. **Globo Amazônia** [Online] [Acesso em 21/02/2011] <http://www.globoamazonia.com/Amazonia/0,,MUL767366-16052,00-PRODUTOS+DA+FLORESTA+AJUDAM+A+MANTER+A+MATA+EM+PE.html>.
- [13] GARBIM, VALDEMIRO J. E CHRISTINI, SÉRGIO. **Tecnologia dos Elastômeros**: Programa de cursos para a indústria de borracha Módulo II. Bandag do Brasil Ltda, 1997.
- [14] MARINHO, JEAN R D. **Macromoléculas e Polímeros**. Barueri : Manole, 2005.
- [15] GOMES, DAYSI M. **Estudos dos mecanismos de relaxações dielétrica e mecânica da borracha natural**. Curitiba : Dissertação de Mestrado, 2008.
- [16] OLIVEIRA, SUELY M. **Estudo de interatividade de cargas de látex para uso em material de linha viva**. Curitiba : Dissertação de Mestrado, 2004.
- [17] NOR, HUSSIN M. E EBDON, JOHN R. **Telechelic Liquid Natural Rubber: a review**. *Prog. Polym. Sci.*, Vol. 23, pp. 143-177, 1998.
- [18] HOFMANN, W. **Rubber Technology Handbook**. s.l. : Hanser, 1988.
- [19] KOWALSKI, EDEMIR L. **Estudo da Borracha Natural por meio de técnicas de caracterização de dielétricos**. Curitiba : Tese de doutorado, 2006.
- [20] BLOW, C M *ET AL*. **Rubber Technology and Manufacture**. s.l. : Butterworths, 1982.

- [21] SILVA, J D C B K F. **Avaliação de propriedades de artefatos à base de borracha natural**. Rio de Janeiro : Dissertação de Mestrado, 2007.
- [22] VARDANYAN, RUBEM E HRUBY, VICTOR. **Syntesis of Essential Drugs**. Elsevier, 2005.
- [23] FRIED, JOEL R. **Polymer Science and Technology**. New Jersey : Prentice Hall PTR, 1995.
- [24] AKCELRUD, LENI. **Fundamentos da Ciência dos Polímeros**. s.l. : Manole, 2007.
- [25] YAMASHIDA, DANIELA M. **Compostos de Borracha**. CETEA [Online] [Acesso em 22/02/2011] ISSN 0104-3781.
http://www.cetea.ital.org.br/cetea/informativo/v21n1/v21n1_artigo4.pdf
- [26] CANEVAROLO JR, SEBASTIÃO V. **Ciência dos Polímeros**. s.l. : Artliber Editora, 2002.
- [27] SANTOS, M. A. DOS, ET AL. **Compósitos de Borracha Natural com Compostos Condutivos à Base de Negro de Fumo e Polímero Condutor**. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*. 3, Vol. 11, pp. 126-134, 2001.
- [28] MARTINS, M. A., ET AL. **Estudo térmico da borracha natural de diferentes clones da série IAC**. Águas de Lindóia : 8º Congresso Brasileiro de Polímeros, 2005.
- [29] MARK, JAMES E. **Polymer Data Handbook**. Oxford University Press. New York, 1999.
- [30] BROWN, R P, FORREST, M J, SOULAGNET, G. **Long-term and accelerated aging tests on rubber**. *Rapra Technology Ltd*. Report 110, Vol. 10, number 2, 2000.
- [31] PAZ JR, EMÍLIO M. DE. **Avaliação da Degradação em Equipamentos de Proteção Utilizados na Manutenção de Redes de Energia Elétrica Energizadas**. Curitiba : Dissertação de Mestrado, 2010.

- [32] GULMINE, JOSEANE V. **Processos de envelhecimento e correlações estrutura-propriedades do XLPE**. Curitiba : Tese de doutorado, 2004.
- [33] SEGATTO, ADELAYNE G. **Estudo e Projeto de Rede Elétrica Compacta Protegida**. Vitória : Trabalho de Conclusão de Curso, 2008.
- [34] GRASSIE, N E SCOTT, G. **Polymer Degradation and Stabilisation**. New York : Cambridge University Press, 1985.
- [35] BOCCI, VELIO. **Ozone: a new medical drug**. s.l. : Springer, 2005.
- [36] BROWN, T. L., ET AL. **Chemistry: The Central Science**. 9th edition. s.l. : Pretince Hall, 2002.
- [37] HITES, RONALD A. **Elements of Environmental Chemistry**. New Jersey : Wiley Interscience, 2007.
- [38] CATALDO, FRANCO. **The action on polymers having unconjugated and cross- or linearly conjugated unsaturations: chemistry and technological aspects**. *Polymer Degradation and Stability*, Vol. 73, pp. 511-520, 2001.
- [39] ANDREWS, E H E BRADEN, M. **The Reaction of Ozone with Surfaces of Natural Rubber, and its dependence upon Strain**. *Journal of Polymer Science*, Vol. 55, pp. 787-798, 1961.
- [40] CLOUGH, R L ET AL. **Polymer Durability**. Degradation, stabilization and lifetime prediction. 26th National Meeting of the American Chemical Society. Chicago ,1993.
- [41] RODRIGUES, F H A ET AL. **Ozonation of unstretched natural rubber film from Hevea brasiliensis studied by ozone consumption and ^{13}C NMR**. *Polymer Internacional*, Vol. 53, pp. 733-739, 2004.

[42] RADAKRISHNAN, C K, ALEX, R E UNNIKRISHNAN, G. **Thermal, ozone and gamma ageing of styrene butadiene rubber and poly(ethylene-co-vinyl acetate) blends.** *Polymer Degradation and Stability*, Vol. 91, pp. 902-910, 2006.

[43] MARK, J E ET AL. **Science and Techonolgy of Rubber.** s.l. : Elsevier Academic Press, 2005.

[44] TSE, M. F. **Ozone Cracking and Flex Cracking of Crosslinked Polymer Blend Compounds.** *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 103, pp. 2183-2196, 2007.

[45] SCHNABEL, W. **Polymer Degradation:** Principles and Practical Applications. New York : Hanser, 1992.

[46] KUCZKOWSKI, R L. **Formation and structure of ozonides.** *Acc. Chem. Res.* Vol. 16, pp. 42-47, 1983.

[47] IVAN, G E GIURGINCA, M. **Ozone destruction of some trans-polydienes.** *Polymer Degradation and Stability*, Vol. 62, pp. 441-446, 1998.

[48] LUCAS, P, ET AL. **Crosslinking of dienic elastomers resulting from ageing:** X-ray diffraction and refractometry measurements. *Polym. Degr. Stab*, Vol. 76, p.449. 2002

[49] CATALDO, FRANCO. **On the ozone protection of polymers having non-conjugated unsaturation.** *Polymer Degradation and Stability*, Vol. 72, pp. 287-296, 2001.

[50] LEE, D. S., HOLLAND, M. R. E FALLA, N. **The Potential Impact of Ozone on Materials in the U.K.** *Atmospheric Environment*, Vol. 30, 7, pp. 1053-1065, 1996.

[51] ANDREWS, E. H. E BRADEN, M. **The Surface Reaction of Ozone with Chemically Protected Rubber.** *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 7, pp. 1003-1013, 1963.

[52] TARÉIEV. B. M. Física de los materiales dieléctricos. Editorial Mir, Moscou, 1978.

[53] REITZ, J R, MILFORD, F J E CHRISTY, R W. **Fundamentos da Teoria Eletromagnética**. s.l. : Campus, 1982.

[54] CALLISTER JR, WILLIAN D. **Ciência e Engenharia dos Materiais: uma introdução**. s.l. : LTC, 2004.

[55] KU, CHEN C E LIEPINS, RAIMOND. **Electrical Properties of Polymers - Chemical Principles**. New York : Hanser Publishers, 1987.

[56] Polietileno. **INCOMPLAST**. [Online] [Acesso em: 05 de 02 de 2011.] <http://www.incomplast.com.br/materiais/polietil.htm>.

[57] TIPLER, PAUL A. **Física Eletricidade e Magnetismo, Ótica**. Rio de Janeiro : LTC, 1999. Vol. 2.

[58] ASTM D 257-99. **Standart Test Method for DC Resistance or Condutance of Insultating Materials**. 1999.

[59] BARTINIKAS, R. **Engineering Dielectrics** - Electrical Properties of Solid Insulating Materials: Measurement Techniques. Vol. IIB. New Jersey : ASTM STP 926, 1987.

[60] GIROTTTO, EMERSON M. E SANTOS, IVAIR A. **Medidas de Resistividade Elétrica DC em Sólidos**: Como efetuá-las corretamente. *Química Nova*. 2002, Vol. 25, 4, pp. 639-647.

[61] CHOI, S. S ET AL. **Thermal aging behaviors of elemental sulfer-free polyisoprene vulcanizates**. *Bulletin of the Korean Chemical Society*. 26, 2005.

[62] ASTM D 638. **10 Standart Test Method for Tensile Properties of Plastics**.

- [63] ABNT NBR NM IEC 60.811-1-1. **Métodos de ensaios comuns para os materiais de isolamento e de cobertura de cabos elétricos:** Medição de espessuras e dimensões externas – Ensaio para a determinação das propriedades mecânicas. 2001.
- [64] BARTINIKAS, R. **Engineering Dielectrics** - Electrical Properties of Solid Insulating Materials: Molecular Structure and Electrical Behavior. Vol. IIA. New Jersey : ASTM STP 783, 1983.
- [65] STEPHEN, R. *et al.* **Thermal stability and ageing properties of sulphur and gamma radiation vulcanized natural rubber (NR) and carboxylated styrene butadiene rubber (XSBR) latices and their blends.** *Polymer Degradation and Stability*. Vol. 91, p. 1717, 2006.
- [66] CANDIAN, LIDIA M., DIAS, ANTONIO A. **Estudo do polietileno de alta densidade reciclado para uso em elementos estruturais.** *Cadernos de Engenharia de Estruturas*, vol. 11, n. 51, pp. 1-16. São Carlos, 2009.
- [67] GEORGE, SONEY C., SABU, THOMAS. **Transport phenomena through polymeric systems.** *Progress in Polymer Science*, vol. 26, pp. 985-1017, 2001.
- [68] SUZUOKI, Y., YASSUDA, K., MIZUTANI, T., IEDA, M. **The influence of oxidation on thermally stimulated currents from trapped carriers in high density polyethylene.** *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol 18, pp. 1985-1990, 1977.